

518, 453  
10/518453

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
31 décembre 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/000727 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C01B 31/02

(74) Mandataire : AUDIER, Philippe; c/o Brevatome, 3, rue  
du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/001944

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 24 juin 2003 (24.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/07785 24 juin 2002 (24.06.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];  
31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : MAYNE,  
Martine [FR/FR]; 28 Chemin de Cernay, F-91470 LES  
MOLIERES (FR). PORTERAT, Dominique [FR/FR]; 45  
rue de la Ferme, F-91400 ORSAY (FR). SCHUSTER,  
Frédéric [FR/FR]; 1 bis rue Raymond Grébaïn, F-78100  
SAINT GERMAIN EN LAYE (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DEPOSITING CARBON NANOTUBES OR NITROGEN-DOPED CARBON NANOTUBES BY MEANS OF PYROLYSIS

(54) Titre : PROCÉDE ET DISPOSITIF DE DEPOT PAR PYROLYSE DE NANOTUBES DE CARBONE OU DE NANOTUBES DE CARBONE DOPES A L'AZOTE

(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing carbon nanotubes or nitrogen-doped carbon nanotubes by means of pyrolysis in a liquid reaction chamber containing at least one liquid carbon precursor hydrocarbon or at least one liquid compound comprising carbon atoms, nitrogen atoms and, optionally, hydrogen atoms and/or atoms of other chemical elements such as oxygen, precursor of carbon and nitrogen, and, optionally, at least one metal compound which is a precursor of a catalytic metal. According to the invention, the aforementioned pressurised liquid is transformed into finely divided liquid particles, such as droplets, using a specific, preferably periodic, injection system, and the finely divided particles, such as droplets, thus formed are conveyed by a carrier gas stream and introduced into the reaction chamber where the carbon nanotubes or nitrogen-doped carbon nanotubes are deposited and grown.

(57) Abrégé : Procédé de préparation de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés à l'azote, par pyrolyse dans une enceinte de réaction d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbone ou au moins un composé liquide constitué d'atomes de carbone, d'azote et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques tels que l'oxygène, précurseur de carbone et d'azote, et, éventuellement, au moins un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur, dans lequel ledit liquide sous pression, est mis sous la forme de particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, par un système d'injection spécifique, de préférence périodique, et les particules finement divisées, telles que des gouttelettes, ainsi formées, sont véhiculées par un courant de gaz vecteur et introduites dans l'enceinte de réaction, où sont réalisés le dépôt et la croissance des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone dopés à l'azote.

BEST AVAILABLE COPY

PROCEDE ET DISPOSITIF DE DEPOT PAR PYROLYSE  
DE NANOTUBES DE CARBONE  
OU DE NANOTUBES DE CARBONE DOPES A L'AZOTE

5

DESCRIPTION

La présente invention concerne un procédé ainsi qu'un dispositif de dépôt par pyrolyse, plus précisément par pyrolyse d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide ou au moins un composé liquide constitué d'atomes de carbone, d'azote, et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques tels que l'oxygène, et éventuellement un précurseur de métal.

Le domaine technique de l'invention peut être défini, de manière générale, comme celui du dépôt, de la préparation, de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone et d'azote (appelés aussi nanotubes de carbone dopés à l'azote ou « dopés azote »), préférentiellement multi-feuillets et le plus souvent alignés les uns par rapport aux autres.

Dans ce qui suit, on fait généralement référence aux nanotubes de carbone, mais il est bien évident que la description qui suit peut s'appliquer aussi aux nanotubes de carbone dopés azote, les adaptations nécessaires pouvant, le cas échéant, être facilement déduites par l'homme du métier.

Les nanotubes de carbone et d'azote sont généralement désignés par les termes nanotubes « CN » ou nanotubes de carbone dopés à l'azote ou nanotubes « dopés azote ».

Rappelons, tout d'abord, que l'on définit un nanotube de carbone comme l'enroulement concentrique d'une ou de plusieurs couches de graphène (pavages d'hexagones de carbone). On parlera de SWNT (ou Single Wall Nanotube, en anglais), lorsqu'il s'agit d'une  
5 seule couche, et de MWNT (Multi Wall Nanotube) dans le cas de plusieurs couches.

Les nanotubes de carbone suscitent un intérêt croissant pour diverses applications en  
10 nanotechnologie. En effet, en raison de leur structure unique et de leurs dimensions, caractérisées par un fort rapport longueur/diamètre, ils présentent des propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. En particulier, des études récentes montrent que ces  
15 nanostructures développent une très forte résistance à la traction et que leur comportement électrique varie de semi-conducteur à métallique en fonction de leur structure.

C'est pourquoi, ils peuvent notamment  
20 participer à la réalisation de matériaux composites pour leur conférer de nouvelles propriétés mécaniques et électriques.

Des études ont montré que l'on peut élaborer des matériaux composites à base de nanotubes et à  
25 matrice polymère, pour les rendre conducteurs ou magnétiques, par exemple, ou à base de nanotubes et à matrice céramique ou métallique pour le renforcement mécanique, par exemple.

Ces applications nécessitent des quantités  
30 significatives de nanotubes. Cependant, il reste encore difficile d'accéder à de grandes quantités de nanotubes

propres. La raison essentielle réside dans les moyens de production, le plus souvent développés à l'échelle du laboratoire qui permettent, certes, l'obtention de nanotubes, mais avec des cinétiques de croissance et un  
5 rendement faible, et qui engendrent la formation concomitante de sous-produits, tels que du carbone amorphe, et des particules métalliques, ou autres.

De plus, la production de nanotubes alignés, c'est-à-dire non enchevêtrés et de longueur contrôlée  
10 s'avère intéressante pour des études de caractérisation détaillées des propriétés des nanotubes, mais aussi pour des applications potentielles telles que les cathodes froides pour écrans plats, le stockage de l'hydrogène, les panneaux solaires et les composites.  
15 Dans ce contexte, un enjeu fort est de développer des méthodes de synthèse facilement transposables à l'échelle continue ou semi-continue et permettant de contrôler la production de nanotubes de carbone en terme de propreté, de rendement, d'alignement et de  
20 dimensions.

Différents procédés sont utilisés pour produire des nanotubes de carbone mono (SWNT) ou multi-parois (MWNT) : il s'agit, d'une part, des procédés physiques basés sur la sublimation du carbone, et, d'autre part,  
25 des procédés chimiques basés sur la décomposition catalytique de molécules contenant du carbone.

Les procédés physiques consistent à sublimer du carbone graphitique en présence ou non de métal. Il s'agit essentiellement des méthodes d'arc électrique,  
30 d'ablation laser, ou utilisant un four solaire.

Néanmoins, le rendement de production de ces deux procédés est faible, ils sont, en outre, assez coûteux et la production est difficilement contrôlable en terme de longueur et diamètre des nanotubes. De plus, les nanotubes obtenus contiennent le plus souvent une quantité non négligeable de sous-produits, tels que des particules métalliques encapsulées, des fullerènes et beaucoup de carbone amorphe et ils sont enchevêtrés les uns aux autres.

Les procédés chimiques consistent le plus souvent à pyrolyser des sources carbonées sur des catalyseurs métalliques et s'apparentent fortement au procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ils constituent une voie simple de mise en œuvre, plus facilement contrôlable et moins coûteuse que les procédés physiques. Cependant, un grand nombre de ces procédés chimiques engendrent encore la formation de sous-produits en quantité variable. Pour palier à cet inconvénient et tirer uniquement partie des propriétés des nanotubes, il est alors nécessaire de procéder à une purification ultérieure du produit obtenu. Les différents traitements de purification entraînent des imperfections au niveau de la surface des nanotubes, modifiant alors certaines de leurs propriétés, ainsi qu'un coût supplémentaire à la production.

Les premiers procédés pyrolytiques utilisées consistaient à pyrolyser des sources carbonées sur des catalyseurs métalliques placés dans une nacelle et préalablement déposés dans un four. Les sources carbonées étaient le plus souvent des hydrocarbures gazeux, tels que de l'acétylène, ou de l'éthylène ou

des hydrocarbures liquides très volatils, tels que du benzène véhiculé sous forme de vapeur, et les catalyseurs étaient soit des poudres métalliques, à savoir : le plus souvent du fer, du nickel ou du cobalt, soit des précurseurs organométalliques, à savoir : le plus fréquemment du ferrocène.

Les produits obtenus étaient des nanotubes de carbone multi-parois ou dans certaines conditions mono-parois enchevêtrés, recouverts d'une couche de carbone amorphe et mêlés à différentes formes de sous produits, comme des particules métalliques encapsulées et des filaments de carbone amorphe en quantité significative.

Dans le cas particulier de la pyrolyse d'hydrocarbures gazeux, tels que l'acétylène, le butane, ou le méthane en présence de ferrocène ou de phtalocyanine de fer, les premiers nanotubes alignés ont pu être obtenus [1, 2, 3, 4]. Cependant la technique de synthèse passe par la vaporisation du ferrocène ou de phtalocyanine de fer solide stocké dans une nacelle située dans un four, ce qui ne permet pas d'obtenir des débits de vapeurs reproductibles et stables. De plus, même sous la forme vapeur, il est difficile de véhiculer ces produits de manière continue avec un débit constant, ce qui n'est pas facilement adaptable pour une production continue ou semi-continue.

Depuis, ce procédé pyrolytique a été modifié en vue de produire des nanotubes propres et alignés. Pour cela, deux voies différentes ont été exploitées : la première utilise des substrats contenant le catalyseur, et la seconde fait appel à des solutions liquides

contenant la source carbonée et un précurseur catalytique.

La première voie consiste à préparer des substrats par imprégnation avec un sel du métal choisi  
5 ou par organisation d'un réseau d'éléments catalytiques, à le placer dans un réacteur, et à pyrolyser sur ce dernier soit un précurseur carboné solide préalablement vaporisé [<sup>5</sup>N. Grobert et al.], soit un hydrocarbure gazeux, le plus souvent  
10 l'acétylène [par exemple : <sup>6</sup>H.Ago et al., <sup>7</sup>X.Y. Zhang et al., <sup>8</sup>Lee et al.], ou soit une solution de xylène et ferrocène [<sup>9</sup>A. Cao et al., <sup>10</sup>B.Q. Wei et al.], ou encore une solution aqueuse de phénol ou d'urée préalablement nébulisée à l'aide d'un nébuliseur à ultrasons [11].

15 Les nanotubes obtenus par la plupart de ces auteurs sont « propres » et présentent un degré d'alignement élevé, mais leur longueur qui est inférieure à 60 microns et leur vitesse de croissance restent faibles. De plus, la préparation de substrats  
20 est une étape longue et assez contraignante dans l'optique d'une production à grande échelle.

La seconde voie consiste à pyrolyser, en l'absence de substrat, des solutions contenant un hydrocarbure liquide et un ou plusieurs précurseurs  
25 organométalliques. L'avantage de cette seconde voie est que l'on peut alimenter simultanément le réacteur avec les sources carbonée et catalytique. Dans le cas le plus fréquent de l'utilisation de solutions, les hydrocarbures liquides sont des composés aromatiques,  
30 tels que le benzène ou le xylène et les précurseurs organométalliques sont des métallocènes, tels que le

ferrocène ou le nickelocène. L'introduction de la solution peut se faire sous forme :

- liquide au travers d'un capillaire d'une seringue d'injection [<sup>12</sup>R Andrews et al.] ;

5           - de nébulisat (« spray ») à l'aide d'un appareil de laboratoire en Pyrex<sup>®</sup> constitué d'un capillaire acheminant la solution, capillaire qui est contenu dans une tuyère véhiculant un flux d'Argon utilisé pour générer le « spray » [<sup>13</sup>R. Kamalakaran et  
10 al.] ;

- aérosol à l'aide d'un atomiseur dont le principe de fonctionnement est identique à celui d'un pistolet de projection de peinture [<sup>14</sup>M. Mayne et al.,  
15 <sup>15</sup>N. Grobert et al.] .

15           Tous les auteurs cités précédemment [12 - 15] rapportent la formation sur les parois du réacteur de nanotubes multi-feuillets "propres" et alignés en utilisant des solutions hydrocarbure/métalloène(s).

20           Par ailleurs, des suspensions colloïdales de nanoparticules métalliques introduites dans un four à l'aide d'une seringue ont permis la synthèse de nanotubes de carbone mono-feuillets non alignés [16].

25           L'utilisation de solutions [12 - 15] est très intéressante, facile de mise en œuvre et facilement transposable pour une production à plus grande échelle. Pour pouvoir envisager une telle transposition, il est  
30           nécessaire de pouvoir injecter les solutions avec une grande souplesse, c'est à dire pouvoir faire varier le débit de liquide dans une large gamme, contrôler le  
          débit de gaz vecteur indépendamment du débit de  
          liquide, pouvoir opérer à pression contrôlée dans



l'enceinte de réaction, et aussi pouvoir utiliser des liquides ayant des caractéristiques physiques différentes.

Le système d'injection à l'aide d'une seringue [9, 12] permet à priori d'injecter une large gamme de liquides et aussi de solutions issues de ces liquides. Cependant il s'agit d'un système d'injection en continu qui n'engendre pas la formation d'un liquide finement divisé, ce qui limite la capacité d'évaporation. Ainsi, le liquide étant introduit dans une première zone chauffée sous sa forme liquide, il est impossible d'injecter des quantités suffisamment importantes car elles ne seraient alors pas totalement transformées sous forme vapeur et peuvent à terme entraîner un encrassement de la zone chauffée. Il en résulte ainsi des vitesses de croissance de nanotubes qui restent encore faibles, par exemple de l'ordre de 25 à 30  $\mu\text{m/h}$ , et qui nécessitent alors une durée de production de 2 heures pour produire des nanotubes de 50  $\mu\text{m}$  de long. De plus, le réservoir de liquide est en communication directe avec le réacteur par l'intermédiaire du capillaire de la seringue, ce qui conduit à un échauffement partiel de la solution entraînant alors une évaporation préférentielle du liquide hydrocarboné par rapport au métallocène, et dans certains cas une décomposition thermique prématurée des réactifs. De plus, cette liaison entre le capillaire de la seringue et le réacteur constitue un handicap lorsque l'on veut pouvoir opérer à pression contrôlée dans l'enceinte de réaction.

En ce qui concerne l'injection sous forme aérosol ou « spray » [11, 13, 14, 15], le liquide est acheminé dans le réacteur sous forme de gouttelettes.

Ces gouttelettes nécessitent une énergie moins  
5 importante pour être mises sous forme vapeur par rapport au liquide injecté par la seringue. Ainsi, il est possible de faire varier la densité de l'aérosol et donc le débit d'injection dans une plus large gamme. Néanmoins, l'utilisation de systèmes de génération de  
10 « spray » [13-15] basés sur le principe de l'atomisation d'un liquide par un flux de gaz important, à l'instar des pistolets à peinture, ne permet pas de générer de forts débits de liquides ni de contrôler indépendamment le débit de gaz porteur et le  
15 débit de liquide injecté ou la densité d'aérosol produite.

De plus, ces systèmes disponibles sur le marché ne permettent pas d'utiliser tous types de solutions, en particulier les solutions réalisées avec des  
20 liquides volatils. En revanche, les systèmes de génération d'aérosols par ultrasons permettent d'accéder à des débits de liquides plus importants et présentent l'avantage du contrôle indépendant du débit de gaz porteur et du débit de liquide. Cependant, ces  
25 systèmes de génération d'aérosols fonctionnent correctement pour des liquides faiblement visqueux, c'est-à-dire dont la viscosité est typiquement inférieure à la viscosité de l'eau, et dans le cas de solutions obtenues à partir de liquides faiblement  
30 visqueux ou volatils, le liquide est préférentiellement nébulisé, et le solide reste dans le réservoir de

solution au lieu d'être acheminé dans le réacteur avec la même concentration que dans la solution. De plus, pour ces deux types de dispositifs de génération d'aérosols, l'enceinte contenant le liquide n'est pas isolée du réacteur, ce qui rend difficile une production à pression contrôlée. A quelques adaptations près, l'étude qui précède peut s'appliquer aussi aux nanotubes de carbone et d'azote.

Il ressort de ce qui précède, qu'il existe un besoin pour un procédé de dépôt, de préparation, de synthèse de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone et d'azote qui soit facilement transposable à l'échelle continue ou semi-continue et qui permette de contrôler la production des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone et d'azote en termes de propreté c'est-à-dire d'absence de sous-produits, de rendement, d'alignement, et de dimensions.

Il existe, en particulier, un besoin pour un procédé de dépôt, de préparation, de synthèse par pyrolyse, c'est-à-dire selon le phénomène de décomposition catalytique d'hydrocarbures liquides (ou d'un composé liquide constitué d'atomes de carbone, d'azote, et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques, ce composé liquide étant dit « composé azoté »), de nanotubes de carbone (ou de nanotubes de carbone dopés à l'azote) qui assure la production rapide et sélective de nanotubes de carbone (ou de nanotubes de carbone dopés azote) « propres », c'est-à-dire exempts de sous-produits, et la maîtrise de la disposition, de l'arrangement dans l'espace et

des dimensions de ces nanotubes de carbone ou de ces nanotubes de carbone dopés azote.

Il existe encore un besoin pour un procédé de préparation de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés à l'azote mettant en œuvre la décomposition catalytique d'un hydrocarbure liquide ou d'un composé liquide constitué d'atomes de carbone, d'azote, et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques (dit « composé azoté »), par pyrolyse d'un liquide contenant l'hydrocarbure ou le composé azoté et éventuellement le précurseur catalytique, qui ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des procédés de pyrolyse de l'art antérieur et qui résolve les problèmes rencontrés dans les procédés de l'art antérieur.

Outre les problèmes déjà mentionnés ci-dessus, ces problèmes sont notamment les suivants :

- l'injection non homogène de la solution dans le réacteur avec une évaporation préférentielle du liquide hydrocarboné ou du composé liquide azoté et une décomposition prématurée, ou des réactions parasites au sein de la solution ;

- la difficulté d'utiliser des hydrocarbures liquides ou des composés liquides azotés très volatils ou relativement visqueux ;

- la difficulté d'injecter des solutions ayant des caractéristiques physiques variables et donc présentant des concentrations en précurseurs solides variant dans une large gamme ;

- l'impossibilité d'injecter avec un fort débit, tout en conservant l'homogénéité de concentration de la solution initiale.

Le but de la présente invention est de fournir  
5 un procédé et un dispositif de préparation de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés à l'azote qui réponde, entre autres, aux besoins indiqués ci-dessus.

Ce but, et d'autres encore, sont atteints,  
10 conformément à l'invention, par un procédé de préparation de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés à l'azote, par pyrolyse dans une enceinte de réaction d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbone ou au moins  
15 un composé liquide précurseur de carbone et d'azote constitué d'atomes de carbone, d'azote et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques tels que l'oxygène, et, éventuellement, au moins un composé de métal précurseur  
20 d'un métal catalyseur, dans lequel ledit liquide sous pression est mis sous la forme de particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, par un système d'injection spécifique, de préférence périodique, et les particules finement divisées, telles  
25 que des gouttelettes, ainsi formées, sont véhiculées par un courant de gaz vecteur et introduites dans l'enceinte de réaction, où sont réalisés le dépôt et la croissance des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone dopés à l'azote.

30 Le procédé selon l'invention est défini fondamentalement par la mise en œuvre d'un système ou

dispositif d'injection spécifique qui peut être continu ou discontinu, mais qui est préférentiellement un système d'injection périodique (discontinu).

Par périodique, on entend généralement que le système réalise l'injection de manière discontinue, est à ouverture périodique, et fonctionne, de préférence, à fréquence fixe. Le temps d'ouverture et la fréquence de répétition de cette ouverture sont des paramètres ajustables.

Ce système d'injection permet d'injecter toutes sortes de liquides, aussi bien sous la forme de solutions que de suspensions et permet, de préférence, de couvrir une large gamme de débits d'injections.

Avantageusement, le système d'injection est du type injecteur de moteur thermique automobile. De préférence, le système d'injection est du type injecteur de moteur thermique automobile continu ou discontinu (périodique), de préférence encore ce système d'injection est discontinu (périodique) ; de préférence en outre, il est muni d'un clapet du type vanne à aiguille.

Un tel système d'injection n'a jamais été mis en œuvre dans le cadre de la préparation, du dépôt, de la synthèse de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés azote.

Ce système d'injection spécifique est utilisé, alimenté selon l'invention, avec un liquide spécifique qui contient au moins un hydrocarbure liquide précurseur du carbone formant les nanotubes que l'on vise à synthétiser ou au moins un composé liquide

constitué d'atomes de carbone, d'azote, et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques, tels que l'oxygène (dit « composé azoté ») et, éventuellement, au moins un composé organométallique ou métallique précurseur d'un métal qui joue le rôle de catalyseur pour la préparation, le dépôt, la synthèse des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone dopés azote.

L'utilisation d'un tel injecteur spécifique avec un tel liquide spécifique n'est ni décrite, ni suggérée dans l'art antérieur.

Rien ne pouvait laisser supposer qu'un tel système d'injection, qui est, notamment, spécialement conçu pour des liquides, tels que les carburants pour moteurs thermiques, pourrait convenir à l'atomisation, la nébulisation, d'un liquide aussi spécifique que le liquide défini plus haut, permettant le dépôt de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés azote.

Dans le document FR-A-2 707 671, on mentionne, certes, l'utilisation d'un système d'injection de type automobile, pour introduire une solution, contenant essentiellement des précurseurs solides dissous dans un liquide et qui, présentent des températures de sublimation très élevées, dans une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur, mais les couches préparées sont des couches minces d'oxydes et la synthèse de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés azote n'est jamais mentionnée.

En outre, le liquide que l'on met sous forme de gouttelettes dans le procédé de ce document est

constitué par des solvants très volatils, dans lesquels sont dissous les précurseurs solides.

Le solvant sert uniquement à véhiculer le précurseur solide vers la chambre de CVD et il est  
5 éliminé avant que la réaction de dépôt - de l'oxyde - ne se produise sur le substrat. Le solvant ne participe, en aucune manière, à la synthèse des couches préparées, par exemple des couches d'oxyde préparées, et il ne fournit aucun des éléments constituant ces  
10 couches, il sert uniquement de véhicule, vecteur, passif.

Dans le procédé de l'invention, l'hydrocarbure liquide ou le composé azoté liquide est le précurseur du carbone ou du carbone et de l'azote formant les  
15 nanotubes, il s'agit donc d'un véritable réactif (et non d'un simple solvant ou véhicule passif) jouant un rôle fondamental, qui intervient de manière prépondérante dans la formation des nanotubes et qui fournit la matière première essentielle pour la  
20 synthèse, le dépôt et la croissance des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone dopés azote.

L'hydrocarbure liquide ou le composé azoté, selon le procédé de l'invention, n'est pas éliminé avant l'enceinte de réaction, de dépôt, comme le  
25 solvant du FR-A-2 707 671, il pénètre dans celle-ci et c'est sa pyrolyse en présence du catalyseur métallique qui forme les nanotubes de carbone ou les nanotubes de carbone dopés azote recherchés.

Les caractéristiques du procédé de l'invention, associant un système d'injection spécifique et un  
30 liquide particulier mis sous la forme de particules



liquides finement divisées, telles que des gouttelettes par ledit système, permettent, entre autres, d'apporter une solution aux problèmes des procédés de l'art antérieur et de répondre aux besoins indiqués plus haut.

Par particules liquides « finement divisées », on entend des particules d'une taille de quelques dixièmes de microns à quelques dizaines de microns. Ces particules ont, de préférence, la forme de gouttelettes, mais d'autres formes peuvent être envisagées.

Ces particules, en particulier ces gouttelettes forment généralement un brouillard ou un jet de gouttelettes.

Le procédé selon l'invention est simple, fiable, reproductible et permet la préparation de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés azote, notamment de nanotubes de carbone ou nanotubes de carbone dopés azote multi-feuillets, "propres", c'est-à-dire essentiellement exempts de sous produits, alignés, et de longueur contrôlable.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre facilement, à grande échelle, pour produire de grandes quantités de nanotubes.

Les nanotubes sont obtenus avec un fort rendement, par exemple de 200 à 1700 %, et la vitesse de croissance des nanotubes est très élevée, ce qui réduit d'autant la durée du procédé qui est très réduite par rapport aux procédés de l'art antérieur.

On entend par rendement en produit carboné ou en produit carboné et azoté (dopé à l'azote), ou en

nanotubes si le produit carboné ou le produit carboné et azoté (dopé à l'azote) est constitué très majoritairement de nanotubes, la masse de produit obtenu comparée à la masse de catalyseur utilisée lors  
5 de la réaction.

Les nanotubes obtenus selon l'invention sont régulièrement disposés, arrangés, dans l'espace, et, généralement, sont alignés les uns par rapport aux autres et sensiblement perpendiculaires à la paroi de  
10 l'enceinte de réaction. Lorsqu'ils sont préparés directement dans l'enceinte de réaction, telle qu'un réacteur, ils recouvrent généralement uniformément les parois du réacteur.

Lorsqu'ils sont déposés sur un substrat, leur  
15 axe principal est généralement perpendiculaire au plan du substrat.

Les nanotubes obtenus, qui sont d'excellente qualité, du point de vue propreté et alignement, peuvent, en outre, avoir des longueurs très  
20 importantes, par exemple de un à quelques micromètres (par exemple, 1 à 10  $\mu\text{m}$ ) jusqu'à un à quelques millimètres (par exemple, 1 à 10 mm).

Une telle longueur est, en outre, obtenue rapidement dans un temps plus court que celui  
25 nécessaire avec les autres procédés.

Comme on l'a indiqué, le procédé selon l'invention résout, entre autres, les problèmes énumérés plus haut.

En particulier, le système d'injection  
30 spécifique, de préférence du type injecteur de moteur thermique automobile, de préférence encore discontinu

ou continu, mieux encore muni d'un clapet de type vanne à aiguille, mis en œuvre dans le procédé de l'invention, permet l'injection d'une grande variété de solutions, de compositions, de concentrations  
5 différentes, réalisées, par exemple, à partir de différents types d'hydrocarbures liquides ou de différents types de composés azotés liquides et une croissance rapide des nanotubes.

La technique d'introduction de liquides, tels  
10 que des solutions dans une enceinte de réaction sous la forme de particules liquides finement divisées, par exemple de gouttelettes, à l'aide du système d'injection spécifique, selon l'invention, est contrôlable, fiable, reproductible et beaucoup plus  
15 souple que les techniques énumérées plus haut, qui mettent en œuvre une seringue, un « sprayer » ou un nébuliseur à ultrasons. La souplesse de cette technique permet, notamment, l'utilisation de solutions constituées de liquides carbonés volatils et moins  
20 toxiques que le benzène, bien que l'utilisation de ces derniers reste toujours possible.

En d'autres termes, les avantages essentiels liés au système d'injection, mis en œuvre dans le procédé de l'invention, par rapport aux systèmes  
25 précédents, utilisés pour l'injection, la mise sous forme de gouttelettes de liquides, spécifiquement formulés pour la préparation de nanotubes de carbone, sont notamment les suivants :

- isolation entre la partie « amont » du  
30 procédé, par exemple l'enceinte de stockage du liquide,

tel qu'une solution et l'évaporateur éventuel et l'enceinte de réaction chauffée ;

- possibilité d'opérer à pression contrôlée dans l'enceinte du réacteur, pression qui peut être  
5 inférieure à la pression atmosphérique ;

- possibilité d'utiliser des liquides très volatils ou des liquides moins volatils et/ou plus visqueux ;

- possibilité d'utiliser différents types de  
10 solutions à concentrations variables, et même, de manière surprenante, possibilité d'utiliser des suspensions colloïdales de particules métalliques dont la taille des particules est généralement inférieure à 30 microns (voir plus loin) ;

15 - génération de gouttelettes de volume bien défini ;

- contrôle du débit de liquide dans une large gamme et indépendamment du débit de gaz vecteur ;

- débit de liquide reproductible.

20 Tous types d'hydrocarbures liquides ou de composés azotés liquides peuvent être utilisés dans le procédé de l'invention : en effet, grâce au système d'injection spécifique mis en œuvre selon l'invention, de manière surprenante, tout liquide à base de tous  
25 types d'hydrocarbures liquides ou de composés azotés liquides peut être utilisé, même des liquides qui n'avaient alors jamais été utilisés dans ce but, ni même envisagés pour celui-ci.

Avantageusement, l'hydrocarbure liquide (ou les  
30 hydrocarbures liquides, s'il y en a plusieurs) est

choisi parmi les hydrocarbures liquides (à la température ordinaire) non aromatiques.

Parmi les hydrocarbures liquides non aromatiques à la température ambiante, on peut citer, par exemple : les alcanes de 5 à 20C, tels que le n-pentane, l'isopentane, l'hexane, l'heptane et l'octane ; les alcènes liquides de 5 à 20C ; les alcynes liquides de 4 à 20C ; et les cycloalcanes de 5 à 15C, tels que le cyclohexane.

Ces hydrocarbures liquides non aromatiques et notamment l'hexane, l'heptane, et le cyclohexane sont plus volatils que les hydrocarbures liquides aromatiques, éventuellement substitués, tels que le benzène, le toluène et le xylène et peuvent donc être utilisés, pour la première fois, dans le procédé de préparation de nanotubes de carbone selon l'invention, grâce au système d'injection particulier qui y est mis en œuvre.

Au contraire, les autres systèmes de génération d'aérosols sont moins bien adaptés à l'utilisation de liquides volatils.

De plus, ces liquides n'ont jamais été utilisés auparavant pour la production de nanotubes, dans quelque procédé que ce soit.

Les alcanes et cycloalcanes liquides, tels que le cyclohexane, présentent l'avantage d'une toxicité moindre que le benzène qui est cancérigène et que le toluène et le xylène qui sont neurotoxiques.

Toutefois, les hydrocarbures aromatiques de 6 à 12C, éventuellement substitués, par exemple par au

moins un groupe alkyle de 1 à 6 C, tels que le benzène, le toluène et le xylène peuvent aussi être utilisés.

Le composé azoté liquide est de préférence choisi parmi les amines liquides par exemple la  
5 benzylamine, ou parmi les nitriles tels que l'acétonitrile.

Il est, en outre, important de noter que le liquide peut contenir un seul hydrocarbure (ou composé azoté) ou un mélange de plusieurs hydrocarbures (ou  
10 composés azotés), en toutes proportions.

Le liquide, mis sous forme de particules liquides finement divisées, par exemple gouttelettes, se présente, de préférence, sous la forme d'une solution du(ou des) composé(s) de métal précurseur d'un  
15 métal, ledit métal jouant le rôle catalyseur, dans le ou les hydrocarbure(s) liquide(s).

Ledit composé de métal précurseur d'un métal catalyseur encore appelé "précurseur du métal jouant le rôle de catalyseur", lorsqu'il est présent dans la  
20 solution, est choisi généralement parmi les composés constitués de carbone, d'hydrogène, éventuellement d'azote et/ou d'oxygène et d'au moins un métal.

Ledit composé de métal précurseur d'un métal catalyseur pourra être ainsi choisi, par exemple, parmi  
25 les sels de métaux et les composés organométalliques.

Lesdits sels de métaux peuvent être choisis parmi les sels de métaux dont le contre-ion du métal est constitué par un hétéroatome, tel qu'un halogène.

Lesdits sels de métaux peuvent être choisis  
30 parmi les nitrates, les acétates, les acétylacétonates,

et les phtalocyanines de métaux, tels que la phtalocyanine de fer et la phtalocyanine de nickel.

Le métal est généralement choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le palladium et le platine.

Des composés préférés sont le ferrocène, le nickelocène, le cobaltocène, le ruthénocène, la phtalocyanine de fer et la phtalocyanine de nickel.

Il est bien entendu que la solution peut être constituée soit d'un composé solide organométallique, soit d'un mélange de composés solides, dissous dans l'hydrocarbure liquide ou le composé azoté liquide ou dans un mélange d'hydrocarbures liquides ou dans un mélange de composés azotés liquides, la seule condition de réalisation est la solubilité du produit solide dans le liquide envisagé.

La concentration du ou des composé(s) de métal précurseur d'un métal catalyseur dans la solution est généralement de 0,2 à 15 % en masse.

Des résultats, particulièrement avantageux, sont obtenus avec des solutions à 2,5 % en masse de ferrocène, de préférence dans le toluène et/ou le cyclohexane.

Selon une autre forme de réalisation du procédé de l'invention et précisément, grâce au système d'injection spécifique mis en œuvre dans celui-ci, le liquide peut également se présenter sous la forme d'une suspension colloïdale de particules ou, plus exactement, de nanoparticules métalliques dans ledit au moins un hydrocarbure liquide ou dans ledit au moins un composé azoté liquide.

De plus, le liquide peut également se présenter sous la forme d'une suspension colloïdale de particules dans laquelle est(sont) dissout(s), en outre, un ou plusieurs précurseurs de métal tels que ceux cités  
5 précédemment.

Le liquide de mise en suspension joue, ici encore, et à l'instar du cas où le liquide est une solution, le rôle de source carbonée ou de source carbonée et azotée. Il est bien entendu que le liquide  
10 peut être constitué d'un seul ou bien d'un mélange de deux ou plusieurs des hydrocarbures liquides cités précédemment. Ou bien, le liquide peut être constitué d'un seul ou bien d'un mélange de deux composés azotés liquides.

Avantageusement, les nanoparticules sont choisies parmi les nanoparticules de fer, nickel, cobalt, ruthénium, palladium, platine, etc., et de leurs mélanges ou de leurs alliages : à savoir, les alliages de deux ou plus de ces métaux, entre eux, ou  
20 avec d'autres métaux.

Dans le cas où le liquide se présente sous la forme d'une solution, il peut contenir, en outre, un ou plusieurs composé(s) favorisant la croissance des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone et  
25 d'azote (dopés à l'azote), tels que le thiophène ou des précurseurs de terres rares (tels que Y, La, Ce, par exemple des nitrates ou des alcoxydes de celles-ci).

Avantageusement, les particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, ont une  
30 dimension, par exemple, un diamètre de quelques



dixièmes de micromètres à quelques dizaines de micromètres, de préférence de 0,1 à 20 micromètres.

Le système d'injection fonctionne généralement par impulsions, le nombre d'impulsions est généralement  
5 de 0,9 à 1200 par minute.

Et à chaque impulsion est injecté un volume de liquide dont la gamme varie à la fois en fonction de la durée d'ouverture de la vanne aiguille (généralement de 0.5 à 12 ms) et du liquide utilisé, et de la pression  
10 appliquée dans le réservoir, ce volume peut être, par exemple, de 2 à 100 microlitres.

Eventuellement, les particules liquides finement divisées, telles que les gouttelettes formées par le système d'injection sont, préalablement à leur  
15 introduction dans l'enceinte de réaction, évaporées dans un dispositif d'évaporation.

Avantageusement, la pyrolyse est réalisée à une température de 600 à 1 100°C, de préférence de 800 à 1 000°C, de préférence encore 800 à 900°C.

Avantageusement, la pyrolyse est réalisée pendant une durée de 5 à 60 min, de préférence de 15 à 30 minutes. Cette durée varie évidemment en fonction de la taille du réacteur.

Avantageusement, la pression dans l'enceinte de  
25 réaction est une pression contrôlée, par exemple inférieure à la pression atmosphérique.

Les nanotubes de carbone ou les nanotubes de carbone dopés azote peuvent être préparés directement sur les parois de l'enceinte de réaction qui servent  
30 ainsi de support pour leur dépôt et leur croissance. Dans ce cas, le liquide doit contenir un composé de

métal, précurseur d'un métal jouant le rôle de catalyseur.

Ou bien, on peut prévoir au moins un substrat placé à l'intérieur de l'enceinte de réaction sur lequel est réalisé le dépôt et la croissance des nanotubes.

Dans une forme de réalisation, le liquide ne contient pas de composé de métal précurseur d'un métal catalyseur et le substrat est pourvu d'un dépôt de catalyseur.

Dans une autre forme de réalisation, le liquide contient un ou plusieurs composé(s) de métal précurseur d'un métal catalyseur et le substrat est pourvu ou n'est pas pourvu d'un dépôt de catalyseur.

En d'autres termes, si le précurseur du métal jouant le rôle de catalyseur ne se trouve pas dans la solution, c'est à dire que le liquide injecté est uniquement constitué d'hydrocarbure(s) ou de composé(s) azoté(s), alors le substrat devra contenir un dépôt de catalyseur(s) métallique(s), et si le précurseur du métal jouant le rôle de catalyseur se trouve dans la solution, c'est à dire que le liquide injecté est constitué d'hydrocarbure(s) ou de composé(s) azoté(s) et de précurseur(s) métallique(s), alors le substrat pourra contenir ou ne pas contenir un dépôt de catalyseur(s) métallique(s).

Selon le procédé de l'invention, et de nouveau, essentiellement grâce au système d'injection spécifique qu'il met en œuvre, le dépôt et la croissance peuvent être réalisés sur tout type de substrat, à la condition que ce substrat résiste à la température de pyrolyse.

Le substrat peut être choisi, par exemple, parmi les substrats en quartz, en silicium, et les substrats en oxydes métalliques, tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{ZrO}_2$ .

5 Le substrat peut aussi être un tissu de fibres de carbone ou de fibres de carbone dopées à l'azote.

Le substrat peut, préalablement au dépôt et à la croissance des nanotubes, être pourvu d'un dépôt de catalyseur, dans ce cas, le liquide injecté peut ne pas  
10 contenir de composé de métal précurseur d'un métal jouant le rôle de catalyseur.

Généralement, ce dépôt de catalyseur comprend un ou plusieurs métaux choisis généralement parmi les métaux de transition, tels que Fe, Ni, Co et d'autres  
15 métaux tels que Pd, Ru et Pt.

Le dépôt de catalyseur peut se présenter sous la forme d'une couche mince, mais il peut aussi être déposé de manière discontinue.

Lorsque le dépôt est discontinu, il peut être  
20 ordonné ou non et se présente sous la forme d'un ensemble d'entités discrètes, par exemple, de gouttes, plots, taches ou points de catalyseur.

Si le dépôt est ordonné, organisé, lesdites entités discrètes, sont disposées généralement dans la  
25 forme d'un réseau ou motif, et il est possible de générer ainsi des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone dopés à l'azote disposés également en réseau, en motif, par exemple selon un motif dans lequel les nanotubes sont alignés, par exemple selon un  
30 motif régulier.

Les motifs de nanotubes que l'on peut obtenir sur des substrats et qui peuvent être testés en émission de champ sont un réseau de lignes ou rangées de nanotubes interconnectées.

5 Le substrat peut également être constitué par une couche de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés azote ou plusieurs couches de nanotubes superposées. On crée ainsi, avec le procédé selon l'invention, une structure multicouches de nanotubes.

10 L'invention concerne, en outre, un dispositif pour la mise en œuvre du procédé, décrit plus haut, comprenant :

- une enceinte de réaction dans laquelle sont préparés des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone  
15 dopés à l'azote par pyrolyse d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbone ou au moins un composé liquide précurseur de carbone et d'azote constitué d'atomes de carbone, d'azote et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou  
20 d'autres éléments chimiques tels que l'oxygène, et, éventuellement, au moins un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur ;

- des moyens pour mettre ledit liquide sous pression sous la forme de particules liquides finement  
25 divisées, telles que des gouttelettes, pour véhiculer lesdites particules finement divisées, telles que des gouttelettes, par un courant de gaz vecteur et les introduire dans l'enceinte de réaction ;

dispositif dans lequel lesdits moyens pour  
30 mettre ledit liquide sous la forme de particules liquide finement divisées, pour véhiculer celles-ci, et

les introduire dans l'enceinte de réaction comprennent un système d'injection, spécifique, de préférence périodique, muni d'une tête d'injection, et une bague de connexion, dans laquelle est prévue une arrivée du  
5 courant de gaz vecteur, reliant le système d'injection à l'enceinte de réaction, éventuellement par l'intermédiaire d'un dispositif d'évaporation.

Avantageusement, la paroi latérale de la bague de connexion comporte au moins un tube d'arrivée de gaz  
10 vecteur, ledit tube d'arrivée de gaz vecteur débouchant dans une gorge annulaire entourant la tête d'injection du système d'injection des particules liquides et placée en arrière de celle-ci, afin d'entourer sans les perturber les particules liquides finement divisées.

15 L'invention va maintenant être décrite de manière plus détaillée dans la description qui suit, donnée à titre illustratif et non limitatif, faite en référence aux dessins joints dans lesquels :

- la figure 1 est une vue latérale en coupe  
20 d'un dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'invention ;

- la figure 2 est une vue latérale en coupe du système d'injection mis en œuvre dans le procédé de l'invention, muni d'une bague de connexion ;

25 - les figure 3A et 3B sont des micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage des produits carbonés, tels que collectés après la synthèse, et obtenus à partir d'une solution à 5 % de ferrocène dans le toluène pyrolysée à 850°C (figure 3A)  
30 et 900°C (figure 3B) pendant 15 min. ;

- les figures 4A, 4B, 4C et 4D sont des micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage des produits carbonés, tels que collectés après la synthèse et obtenus à partir d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène pyrolysée à 800°C pendant 15 min (figures 4A et 4B), et 850°C (figures 4C et 4D) ;

- les figures 5A et 5B sont des micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage des produits carbonés, tels que collectés après la synthèse, et obtenus à partir d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène, pyrolysée à 850°C pendant 15 min sans évaporateur ;

- les figures 6A et 6B sont des micrographies, réalisées en microscopie électronique à balayage, des produits carbonés, tels que collectés après la synthèse et obtenus à partir d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène pyrolysée à 850°C pendant 30 min, sans évaporateur ;

- la figure 7 est une micrographie, réalisée en microscopie électronique à balayage de l'ensemble de l'échantillon obtenu à partir d'une solution à 5 % de ferrocène dans le xylène pyrolysée à 850°C pendant 15 min ;

- les figures 8A et 8B sont des micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage, respectivement, de l'ensemble de l'échantillon et de la tranche d'un paquet de nanotubes obtenus à partir d'une solution à 5 % de ferrocène dans le cyclohexane, pyrolysée à 850°C pendant 15 min;

- les figures 9A à 9D sont des micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage de nanotubes quasiment exempts de sous-produits et obtenus à partir d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le cyclohexane, pyrolysée à 850°C pendant 15 min ;

- les figures 9E et 9F sont des micrographies réalisées en microscopie électronique à transmission de nanotubes obtenus à partir d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le cyclohexane, pyrolysée à 850°C pendant 15 minutes ;

- la figure 10 est une micrographie, réalisée en microscopie électronique à balayage de nanotubes alignés perpendiculairement au substrat en quartz et obtenus à partir d'une solution de ferrocène à 2.5 % dans le toluène pyrolysée à 850°C pendant 15 min;

- les figures 11A et 11B sont des micrographies, réalisées en microscopie électronique à balayage de nanotubes déposés sur des tissus de fibre de carbone à partir d'une solution de ferrocène dans le toluène pyrolysée à 850°C.

De manière plus détaillée, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre, par exemple, avec un dispositif, tel que celui qui est décrit sur la figure 1.

Ce dispositif peut, de manière générale, être divisé en quatre ou cinq parties, selon qu'il comporte ou non un évaporateur.

Le dispositif comprend, tout d'abord, des moyens pour alimenter le système d'injection en liquide.

Sur la figure 1, ces moyens comprennent une enceinte ou réservoir (1), par exemple en acier inoxydable, contenant le liquide (2), qui est relié à l'entrée du système d'injection de l'injecteur par un conduit, par exemple en Téflon® (3). L'ensemble de ces moyens d'alimentation est prévu pour pouvoir être soumis à une pression permettant d'acheminer le liquide jusqu'à l'injecteur.

Cette pression peut, par exemple, résulter de l'introduction dans la partie supérieure de l'enceinte ou réservoir, c'est-à-dire dans la partie (4) située au-dessus du niveau de liquide, d'un gaz sous pression (5), à savoir dont la pression est généralement de 1 à 5 fois la pression atmosphérique. Ce gaz peut être analogue au gaz vecteur mais il ne s'agit pas forcément du même gaz, il doit cependant être inerte, il est donc généralement choisi parmi les gaz inertes tels que Ar, He, N<sub>2</sub>, ....

L'enceinte ou réservoir (1) est prévue pour être stockée à température ambiante ou à toute température qui n'engendre pas de réactions au sein du liquide, tel qu'une solution.

Le dispositif comprend ensuite des moyens d'injection (6) qui, selon l'invention, comprennent, de préférence, un injecteur du type injecteur de moteur thermique utilisé dans le secteur automobile, des moyens de commande dudit injecteur, constitués généralement par un boîtier de commande contrôlé par un système à microprocesseur et, enfin, une bague de connexion (7) de l'injecteur à un évaporateur (8) ou directement à l'enceinte de réaction ou réacteur (9).



Ladite bague de connexion comprend un circuit de fluide de refroidissement, tel que de l'eau, et une arrivée du gaz vecteur (10).

Le gaz vecteur peut être quelconque, mais il  
5 est généralement choisi parmi Ar, He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>,... ou leurs mélanges. De préférence, le gaz vecteur est de l'argon ou un mélange d'argon et d'hydrogène.

Le système d'injection fonctionne, de préférence, en mode pulsé, et permet d'injecter à  
10 chaque actionnement un ensemble de gouttelettes d'un volume donné.

A titre d'exemple, on peut réaliser de 0.9 à 1200 injections par minute, chaque injection permettant d'injecter une masse de liquide variant avec le temps  
15 d'ouverture de la vanne aiguille et le liquide utilisé, et le volume des gouttelettes variant également avec ces mêmes paramètres.

Pour que l'injection soit possible, il faut que la pression au-dessus du niveau de liquide, situé dans  
20 le réservoir ou enceinte de stockage (1), soit supérieure à celle dans l'évaporateur (8) ou le réacteur (9).

Selon l'invention, l'injecteur est composé d'un clapet du type vanne à aiguille qui est piloté en durée  
25 et fréquence d'ouverture. A titre d'exemple, la durée d'ouverture est généralement de 0.5 à 12 millisecondes et la fréquence d'ouverture est de 0.016 à 20 Hz.

De plus, la durée d'ouverture permet de contrôler le volume des gouttelettes et la durée totale  
30 d'injection est fixée par la fréquence d'injection et le nombre d'impulsions.

A titre d'exemple, la durée totale d'injection est généralement de 5 à 60 minutes.

La mise en œuvre d'un tel système d'injection spécifique présente un grand nombre d'avantages qui ont  
5 déjà été énumérés plus haut.

Sur la figure 1, l'ensemble injecteur (6) et bague de connexion (7) est représenté en coupe latérale, le piquage (14) assure une sortie vers un boîtier de commande à microprocesseur (non représenté)  
10 et un orifice (10) permet une arrivée de gaz vecteur.

La figure 2 est une vue du dessus agrandie en coupe de l'ensemble injecteur (6) et bague de connexion (7), montrant l'arrivée de gaz vecteur (10), et les alésages (15) permettant la circulation de l'eau de refroidissement. La bague de connexion (7) est reliée  
15 en (16) à l'évaporateur.

L'arrivée de gaz vecteur (10), au niveau de la bague de connexion, est conçue de manière à ne pas perturber l'ensemble des gouttelettes émises par  
20 l'injecteur (18). Elle est constituée d'une gorge ou gouttière circulaire ou plutôt annulaire (19) située en arrière de la tête d'injection (18) (sur le dessin, il s'agit de l'encoche sur laquelle débouche le conduit 10).

Dans cet ensemble injecteur (6) et bague de connexion (7), la solution ou suspension qui arrive sous pression par la canalisation (17) est mise sous forme finement divisée, par exemple sous la forme de gouttelettes dans l'injecteur (6) et ces gouttelettes  
30 sont émises en (18) par la tête d'injection du système d'injection dans l'évaporateur, et acheminées vers le

réacteur par le gaz vecteur introduit en (10), puis réparties par la gorge 19, entourant la tête d'injection. Le gaz vecteur entoure ainsi les particules finement divisées sans les perturber.

5 Le dispositif de la figure 1 peut, éventuellement, comprendre des moyens d'évaporation qui peuvent se présenter, par exemple, sous la forme d'un tube métallique (8) chauffé, placé avant l'enceinte de réaction. Ce système d'évaporation a pour but  
10 d'évaporer les gouttelettes émises par l'injecteur.

Ce système d'évaporation est facultatif, en ce sens qu'il n'est pas nécessaire dans toutes les conditions de fonctionnement. En particulier, lorsque les débits de solution injectée sont faibles par  
15 rapport à la capacité volumique du réacteur et du débit de gaz vecteur, alors il n'est pas forcément nécessaire d'utiliser l'évaporateur.

Une autre partie du dispositif de la figure 1, pour mettre en œuvre le procédé de l'invention, est  
20 située par l'enceinte de réaction qui est munie de moyens pour la porter à la température de pyrolyse du liquide injecté.

L'enceinte de réaction ou réacteur (9) a généralement une forme tubulaire et est généralement  
25 réalisée en un matériau, tel que le quartz, l'alumine, ou tout matériau résistant dans la gamme de températures 600 - 1100°C.

Ces moyens pour porter l'enceinte de réaction à la température de pyrolyse comprennent généralement un  
30 four (11), par exemple un four tubulaire ou de section

carrée, dans lequel est placée l'enceinte de réaction (9).

Le four (11) est généralement piloté par un programmeur de température.

5 La dernière partie du dispositif de la figure 1 est la partie d'évacuation des gaz et se compose, par exemple, d'un système de refroidissement des gaz (12) issu des réactions qui se sont produites dans l'enceinte de réaction, suivi d'un piège refroidi à la  
10 température de la glace (13) et d'un bulleur dans l'acétone.

En variante, le piège (13) peut être remplacé par un système de filtre.

Un protocole opératoire pour la mise en œuvre  
15 du procédé selon l'invention, avec le dispositif de la figure 1, peut se dérouler de la manière suivante :

- l'enceinte ou réservoir (1) est remplie par le liquide (la solution, ou la suspension colloïdale) (2), préalablement préparée, telles qu'elles ont été  
20 décrites plus haut ;

- le gaz vecteur (5) est introduit dans le dispositif ;

on a vu que le gaz le plus utilisé est l'argon ou un mélange argon/hydrogène ;

25 - le four (11) est ensuite soumis à un programme de montée en température pour atteindre le domaine de température idéale, qui se situe entre 700 et 1 100°C ;

- dès que le four (11) a atteint la température  
30 voulue, l'injecteur (6) est actionné ;

- le fonctionnement du dispositif peut être arrêté après des durées très courtes, de l'ordre, par exemple, de 15 minutes ou il peut être poursuivi plus longtemps, en fonction de la capacité du réacteur.

5           La durée de fonctionnement, de production, est non seulement conditionnée par la capacité du réacteur, mais aussi par le degré de propreté souhaité des nanotubes produits dans le temps, c'est à dire que la  
10           qualité des nanotubes peut éventuellement se dégrader après une certaine durée de production.

          Les nanotubes alignés et longs produits par le procédé de l'invention peuvent être utilisés dans des domaines très variés tels que le renforcement mécanique de diverses matrices, par exemple polymères,  
15           céramiques, ou métalliques.

          Ils peuvent aussi rendre des matériaux plus fonctionnels, par exemple conférer des propriétés de conduction ou de magnétisme à certains polymères.

          Les nanotubes produits par le procédé de  
20           l'invention, qui sont alignés perpendiculairement à des substrats peuvent être utilisés en tant que sources d'émission de champ, par exemple dans des dispositifs à écrans plats. Enfin, un dernier domaine où ces matériaux peuvent trouver une application, est celui  
25           des nouvelles technologies de l'énergie, comme par exemple les électrodes pour piles à combustible.

          L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Dans ces exemples, on prépare des nanotubes de carbone par le procédé de l'invention, en mettant en oeuvre avec l'installation décrite sur la figure 1.

5                    Exemples

Exemple 1

10                   Dans cet exemple, on prépare des nanotubes alignés, directement dans le réacteur, à partir de solutions de ferrocène dans le toluène.

                  L'hydrocarbure liquide utilisé est le toluène et le précurseur du métal (Fe) jouant le rôle de catalyseur est le ferrocène.

15                   La dissolution du ferrocène, solide, dans le toluène est effectuée à l'aide d'un bac à ultrasons. La solution résultante est alors versée dans l'enceinte à liquide et une pression de 1 bar d'argon est appliquée afin de pousser le liquide vers l'injecteur.

20

Exemple 1A

                  La solution est une solution à 5% en masse de ferrocène.

25                   On procède à 2 701 injections de gouttelettes à une fréquence de 180 injections par minute. La durée d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15 minutes et la masse de solution injectée est de 9  
30                   grammes soit environ 0,135 gramme de fer jouant le rôle

de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison d'un débit de 1 litre par minute.

Deux températures de pyrolyse sont testées : 850 et 900 °C. Dans les deux cas, un dépôt carboné est obtenu sur les parois du réacteur, et la masse de produit est supérieure à 1 gramme. La masse de produit obtenu augmente avec la température, elle est de 1,141 g à 850°C et de 1,500 g à 900°C. Ce résultat conduit à un rendement en produit carboné par rapport à la masse de catalyseur Fe initiale très élevé. Ainsi, le rendement passe de 744 à 1.009 % lorsque la température passe de 850 à 900°C.

Les observations en microscopie électronique à balayage montrent la présence de nappes de nanotubes alignés à l'image d'un tapis. L'épaisseur de ces nappes, soit la longueur des nanotubes, augmente lorsque la température de pyrolyse augmente, elle est d'environ 150 microns à 850°C et d'environ 400 microns à 900°C. Les vitesses de croissance à ces deux températures de pyrolyse sont respectivement de 10 µm/min. et 27 µm/min. Les observations en microscopie électronique en transmission des nanotubes individuels mettent en évidence la structure multi-feuillets. Dans les conditions de synthèse énoncées ci-dessus, il subsiste au sein du produit carboné une faible proportion de sous-produits sous forme d'agglomérats de particules carbonées.

La micrographie de la figure 3A concerne les produits carbonés, tels que collectés après la synthèse, obtenus par pyrolyse à 850°C d'une solution telle que décrite ci-dessus. Elle montre l'ensemble de

l'échantillon constitué de plusieurs paquets de nanotubes alignés, ressemblant à des « morceaux de tapis ».

La micrographie de la figure 3B concerne les produits carbonés, tels que collectés après la synthèse obtenue par pyrolyse à 900°C de la solution décrite ci-dessus, elle montre la tranche d'un paquet de nanotubes alignés avec quelques agglomérats de particules.

10

#### Exemple 1B

La solution est une solution à 2,5% en masse de ferrocène.

15 I - On a procédé à 2 566 injections de gouttelettes à une fréquence de 171 injections par minute. La durée d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15 minutes et la masse de solution injectée est de 8  
20 grammes soit environ 0,06 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison d'un débit de 1 litre par minute.

Trois températures de pyrolyse sont testées : 800, 850 et 900 °C. Dans les trois cas, un dépôt  
25 carboné est obtenu sur les parois du réacteur, et la masse de produit augmente avec la température de pyrolyse (de 272 mg à 1,029 g). Ce résultat conduit à un rendement en produit carboné par rapport à la masse de catalyseur Fe initiale très élevé qui varie entre  
30 353 et 1 615 % lorsque la température passe de 800 à 900°C.



Comme dans le cas de l'exemple 1A, les observations en microscopie électronique à balayage montrent la présence de nappes de nanotubes alignés. Il est important de noter la quantité négligeable, voire la quasi-absence de sous-produits, contrairement au cas de l'exemple 1A.

L'épaisseur des nappes, soit la longueur des nanotubes augmente lorsque la température de pyrolyse augmente, elle est d'environ 100 microns à 800°C, 280 microns à 850°C et 400 microns à 900°C.

Les vitesses de croissance à ces trois températures de pyrolyse sont respectivement de 7 µm/min., 19 µm/min., et 27 µm/min. Il s'agit aussi de nanotubes multi-feuillets.

Les micrographies des figures 4A à 4D concernent les produits carbonés, tels que collectés après la synthèse obtenue par pyrolyse d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène.

La micrographie de la figure 4A, pour laquelle la synthèse a été réalisée à 800°C, représente la tranche d'un paquet de nanotubes alignés et « propres » avec une quasi-absence de sous-produits.

La micrographie de la figure 4B pour laquelle la synthèse a été réalisée à 800°C représente la surface d'un paquet de nanotubes alignés, avec l'extrémité des nanotubes pointant vers le haut.

La micrographie de la figure 4C pour laquelle la synthèse a été réalisée à 850°C est une micrographie à fort grossissement de la tranche d'un paquet de nanotubes alignés, confirmant la quasi-absence de sous-produits.

La micrographie de la figure 4D pour laquelle la synthèse a été réalisée à 850°C est une micrographie à fort grossissement de la surface d'un paquet de nanotubes alignés montrant l'extrémité des nanotubes pointant vers le haut et la propreté de surface.

2 - Dans les mêmes conditions que précédemment, une expérience est réalisée en supprimant la partie évaporateur au niveau du dispositif expérimental. La température de pyrolyse est fixée à 850 °C.

La masse de produit obtenu est de 736 mg et le rendement par rapport à la masse initiale de catalyseur augmente en l'absence d'évaporateur (1 127 % comparé à 840 % en présence de l'évaporateur).

Les nanotubes obtenus sont toujours alignés à l'image d'un tapis et on peut constater la quasi-absence de sous-produits. L'épaisseur des nappes de nanotubes est environ 380 microns. La vitesse de croissance est de 25 µm/min.

Les micrographies des figures 5A à 5B, réalisées au microscope électronique à balayage, concernent les produits carbonés, tels que collectés après la synthèse, obtenus par pyrolyse à 850°C d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène, sans mettre en œuvre d'évaporateur.

La micrographie de la figure 5A donne un aspect global de l'échantillon, montrant des paquets de nanotubes alignés, exempts de sous-produits.

La micrographie de la figure 5B montre la surface que l'on peut qualifier de très propre d'un paquet de nanotubes alignés pointant vers le haut.

3 - Avec cette même solution à 2.5% de ferrocène, une expérience a été réalisée en modifiant les paramètres d'injection à savoir 5 132 injections de gouttelettes à une fréquence de 171 injections par minute. La durée d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 30 minutes et la masse de solution injectée est de 16 grammes soit environ 0,12 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison d'un débit de 1 litre par minute. La température de pyrolyse est fixée à 850 °C.

Comme dans le cas des expériences précédentes, le rendement par rapport à la masse initiale de catalyseur reste élevé, à savoir : 1 351 %, et la masse de produit obtenu atteint 1,741 g. L'observation en microscopie électronique à balayage montre des nappes de nanotubes alignés contenant une très forte proportion de nanotubes c'est à dire quasiment exempts de sous-produits. De plus, l'épaisseur des nappes est extrêmement élevée puisqu'elle peut atteindre 1 mm, et le degré d'alignement des nanotubes au sein des nappes est très important. La vitesse de croissance est de 33 µm/min.

Les micrographies des figures 6A et 6B concernent les produits carbonés, tels que collectés après la synthèse, obtenus par pyrolyse à 850°C d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène sans mettre en œuvre d'évaporateur.

La micrographie de la figure 6A donne un aspect global de l'échantillon montrant des paquets de nanotubes alignés, exempts de sous-produits.

La micrographie de la figure 6B montre la tranche d'un paquet de nanotubes alignés que l'on peut qualifier de propre.

5           Exemple 2

Dans cet exemple, on prépare des nanotubes alignés, directement dans le réacteur, à partir de solutions de ferrocène dans le xylène.

10           L'hydrocarbure liquide utilisé est le xylène et le précurseur du métal (Fe) jouant le rôle de catalyseur est le ferrocène. La dissolution du ferrocène, solide, dans le xylène est effectuée à l'aide d'un bac à ultrasons. La solution résultante est  
15 alors versée dans l'enceinte à liquide (voir figure 1) et une pression de 1 bar d'argon est appliquée afin de pousser le liquide vers l'injecteur.

Exemple 2A

20

La solution est une solution à 5 % en masse de ferrocène.

On a procédé à 2 701 injections de gouttelettes à une fréquence de 180 injections par minute. La durée  
25 d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15 minutes et la masse de solution injectée est de 10,5 grammes soit environ 0,158 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison  
30 d'un débit de 1 litre par minute.

La température de pyrolyse est de 850 °C. Un dépôt carboné a été obtenu sur les parois du réacteur, et la masse de produit est de 1,063 gramme. Ce résultat conduit à un rendement en produit carboné par rapport à la masse de catalyseur Fe initiale de 574 %.

Les observations en microscopie électronique à balayage montrent la présence de nappes de nanotubes alignés à l'image d'un tapis. L'épaisseur de ces nappes, soit la longueur des nanotubes est d'environ 150 microns. La vitesse de croissance est de 10 µm/min. Dans les conditions de synthèse énoncées ci dessus, il subsiste au sein du produit carboné une faible proportion de sous-produits sous forme d'agglomérats de particules carbonées.

La micrographie de la figure 7, réalisée au microscope électronique à balayage, montre l'ensemble de l'échantillon obtenu après synthèse, qui se présente sous la forme de paquets de nanotubes alignés.

#### Exemple 2B

La solution est une solution à 2.5% en masse de ferrocène.

On a procédé à 2 701 injections de gouttelettes à une fréquence de 180 injections par minute. La durée d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15 minutes et la masse de solution injectée est de 11,2 grammes soit environ 0,084 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison d'un débit de 1 litre par minute.

La température de pyrolyse est de 850 °C. La masse de dépôt carboné obtenu sur les parois du réacteur est 1,096 gramme. Ce résultat conduit à un rendement en produit carboné par rapport à la masse de catalyseur Fe initiale de 1 205 %.

L'épaisseur des nappes de nanotubes observées en microscopie électronique à balayage est d'environ 200 microns. La vitesse de croissance est de 13 µm/min. Dans ce cas, il subsiste encore au sein du produit carboné une faible proportion de sous-produits qui est plus faible que dans le cas des conditions de synthèse mentionnées dans l'exemple 2A.

### Exemple 3

Dans cet exemple, on prépare des nanotubes alignés, directement dans le réacteur, à partir de solutions de ferrocène dans le cyclohexane.

L'hydrocarbure liquide utilisé était le cyclohexane et le précurseur du métal (Fe) jouant le rôle de catalyseur était le ferrocène. La dissolution du ferrocène, solide, dans le cyclohexane est effectuée à l'aide d'un bac à ultrasons. La solution résultante est alors versée dans l'enceinte à liquide (voir la figure 1) et une pression de 1 bar d'argon est appliquée afin de pousser le liquide vers l'injecteur.

### Exemple 3A

La solution est une solution à 5% en masse de ferrocène.

On a procédé à 2 701 injections de gouttelettes à une fréquence de 180 injections par minute. La durée d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15 minutes et la masse de solution injectée est de 9,1 grammes soit environ 0,137 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison d'un débit de 1 litre par minute.

La température de pyrolyse est de 850 °C. La masse de dépôt carboné obtenu sur les parois du réacteur est 691 mg. Ce résultat conduit à un rendement en produit carboné par rapport à la masse de catalyseur Fe initiale de 406 %.

Les observations en microscopie électronique à balayage montrent la présence de nappes de nanotubes alignés à l'image d'un tapis. L'épaisseur de ces nappes, soit la longueur des nanotubes est d'environ 200 microns. La vitesse de croissance est de 13 µm/min. Dans les conditions de synthèse énoncées ci-dessus, il subsiste au sein du produit carboné une faible proportion de sous-produits sous forme d'agglomérats de particules carbonées répartis sur la surface ou sur les tranches des nappes de nanotubes.

La micrographie de la figure 8A, réalisée en microscopie électronique à balayage, montre l'ensemble de l'échantillon, qui se présente sous la forme de paquets de nanotubes alignés.

La micrographie de la figure 8B montre la tranche d'un paquet de nanotubes alignés contenant une faible quantité de sous-produits sous la forme d'agglomérats de particules.

Exemple 3B

La solution est une solution à 2,5% en masse de  
5 ferrocène.

On a procédé à 2 701 injections de gouttelettes  
à une fréquence de 180 injections par minute. La durée  
d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75  
milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15  
10 minutes et la masse de solution injectée est de 8,6  
grammes soit environ 0,064 gramme de fer jouant le rôle  
de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison  
d'un débit de 1 litre par minute.

La température de pyrolyse est de 850 °C. La  
15 masse de dépôt carboné obtenu sur les parois du  
réacteur est de 1,168 gramme. Ce résultat conduit à un  
rendement en produit carboné par rapport à la masse de  
catalyseur Fe initiale de 1 710%.

Les nappes de nanotubes observées en  
20 microscopie électronique à balayage sont extrêmement  
"propres" c'est à dire quasiment exemptes de sous-  
produits, et leur épaisseur peut atteindre 950 microns.  
La vitesse de croissance est de 63 µm/min.

Les micrographies des figures 9A à 9D,  
25 réalisées en microscopie électronique à balayage  
montrent respectivement : l'ensemble de l'échantillon  
qui se présente sous la forme de paquets de nanotubes  
alignés, très propres (figures 9A et 9B), la tranche  
d'un paquet de nanotubes alignés, quasiment exempte de  
30 sous-produits (figure 9C) et, enfin, le degré



d'alignement élevé des nanotubes au sein de la tranche d'un paquet de nanotubes (figure 9D).

La caractérisation des produits obtenus en mettant en œuvre le procédé de l'invention selon cet exemple a été poursuivie en procédant à des analyses en  
5 Microscopie Electronique à Transmission (MET), en Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (HRMET), et à des analyses par diffraction des Rayons (DRX). Ces analyses, et en particulier les  
10 clichés réalisés en Microscopie Electronique à Transmission (figures 9E à 9F) montrent que les nanotubes sont très rectilignes par rapport à l'ensemble des nanotubes produits par un procédé de CVD classique, et qu'ils présentent une structure bien  
15 définie, avec peu de défauts.

### Conclusion

Au vu des différents essais réalisés dans les  
20 exemples 1 à 3, il semble que quel que soit l'hydrocarbure utilisé, les solutions contenant 2,5 % de ferrocène permettent la production de nanotubes les plus propres, et bien alignés.

De plus, la longueur peut être contrôlée en  
25 particulier par la durée et la température de pyrolyse et par la nature de l'hydrocarbure liquide utilisé. Ainsi, la pyrolyse de solutions de toluène à 2.5 % en ferrocène pendant 30 min ainsi que la pyrolyse de solutions de cyclohexane à 2,5 % de ferrocène pendant  
30 15 min. permet la production de nanotubes très longs (de l'ordre du millimètre) et extrêmement propres.

#### Exemple 4

Dans cet exemple, on prépare des nanotubes sur  
5 des substrats à partir de solutions de ferrocène dans  
le toluène.

L'hydrocarbure liquide utilisé est le toluène  
et le précurseur du métal (Fe) jouant le rôle de  
catalyseur est le ferrocène à raison de 2,5 % dans la  
10 solution. La dissolution du ferrocène, solide, dans le  
toluène est effectuée à l'aide d'un bac à ultrasons. La  
solution résultante est alors versée dans l'enceinte à  
liquide (voir figure 1) et une pression de 1 bar  
d'argon est appliquée afin de pousser le liquide vers  
15 l'injecteur.

#### Exemple 4A

Croissance sur des substrats de quartz et de  
20 silicium.

Les substrats en quartz ou silicium ont une  
section carrée d'environ 1 x 1 cm. Ils sont  
préalablement placés dans le réacteur de pyrolyse.

On procède à 2 566 injections de gouttelettes à  
25 une fréquence de 171 injections par minute. La durée  
d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75  
milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15  
minutes et la masse de solution injectée était de 8  
grammes soit environ 0,06 gramme de fer jouant le rôle  
30 de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison  
d'un débit de 1 litre par minute.

La température de pyrolyse est de 850 °C. Un dépôt carboné est obtenu à la fois sur les parois du réacteur et sur le substrat de quartz ou de silicium. A l'œil nu, ce dépôt paraît relativement homogène.

5 Les observations en microscopie électronique à balayage montrent que le dépôt carboné est constitué de nanotubes alignés perpendiculairement au substrat de quartz ou de silicium. Le degré d'alignement est élevé et les nanotubes sont quasiment exempts de sous  
10 produits. L'épaisseur de la nappe de nanotubes déposée sur les substrats est d'environ 370 microns. La vitesse de croissance est de 24 µm/min.

La micrographie de la figure 10, réalisée en microscopie électronique à balayage, montre les  
15 nanotubes alignés perpendiculairement à la surface d'un substrat de quartz.

#### Exemple 4B

20 Croissance sur des tissus de fibres de carbone.

Le tissu de fibres de carbone à section carrée d'environ 1 x 1 cm est préalablement placé dans le réacteur de pyrolyse.

Les paramètres d'injection et de pyrolyse sont  
25 identiques à ceux mentionnés dans l'exemple 4A. Un dépôt carboné est obtenu à la fois sur les parois du réacteur et à la surface du tissu carboné. A l'œil nu, ce dépôt paraît relativement homogène.

Les observations en microscopie électronique à  
30 balayage montrent la formation de "nodules" à la fois à la surface des fibres, mais également dans les espaces

inter fibres. Ces "nodules" sont composés de nanotubes enchevêtrés et de quelques particules.

Les micrographies des figures 11A et 11B, réalisées en microscopie électronique à balayage, 5 montre des nanotubes enchevêtrés déposés à la surface des fibres ou dans les espaces inter-fibres.

### Conclusion

10 Il ressort de l'exemple 4 qu'il est donc possible de faire croître des nanotubes alignés et "propres" sur des substrats de quartz ou de silicium.

Il est également possible de faire croître, sans aucune imprégnation préalable de catalyseur 15 métallique, des nanotubes sur des tissus de fibres de carbone et en particulier sur les fibres. Ce résultat est prometteur en vue de l'élaboration de composites carbone/carbone dont l'interface au niveau des fibres ou l'espace inter-fibres serait renforcé par des 20 nanotubes de carbone.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.N.R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, A Govindaraj, Chem. Comm, 1998.
- 5
- [2] B. C. Satishkumar, A Govindaraj, C.N.R. Rao, Chem. Phys. Lett. 307, 158-162, 1999.
- [3] S. Huang, L. Dai, A. W. H. Mau, J. Phys. Chem.B, 103, 4222-4227, 1999.
- 10
- [4] L. Dai, S. Huang, brevet WO0063115.
- [5] N. Grobert et al, Appl. Phys. A, Materials Science and Processing, 2000.
- 15
- [6] H. Ago et al, Appl. Phys. Lett., vol 77 N°1, 2000.
- [7] X.Y. Zhang et al, Materials Science and engineering, A 308, 9-12, 2001.
- 20
- [8] C.J. Lee et al, Chem. Phys. Lett, 341, 245-249, 2001.
- [9] A. Cao et al, Applied Surface Science, 181, 234-238, 2001.
- 25
- [10] B. Q. Wei et al, Carbon, 40, 47-51, 2002.

- [11] D. Narducci, L. Toselli, P. Milani, Electrochemical Society Proceedings, volume 98-23, 1999.
- 5 [12] R. Andrews et al, Chem Phys Lett, 303, 467-474, 1999.
- [13] R. Kamalakaran et al, Appl. Phys. Lett., vol 77 n° 21, 2000.
- 10 [14] M. Mayne, N.Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Ruhle, H.W. Kroto, D.R.M Walton, "Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols" 15 Chem. Phys. Lett. 338, 101. 2001.
- [15] N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, R. Kamalakaran, T. Seeger, H. Terrones, M. Ruhle, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, 20 J.L. Hutchison, Chemical Communications 5, 471, 2001.
- [16] H. Ago, S. Ohshima, K. Uchida, M. Yumura, J. Phys. Chem. B., vol 105, N°43, 2001.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés à l'azote, par  
5 pyrolyse dans une enceinte de réaction d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbone ou au moins un composé liquide précurseur de carbone et d'azote constitué d'atomes de carbone, d'azote et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou  
10 d'autres éléments chimiques tels que l'oxygène, et, éventuellement, au moins un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur, dans lequel ledit liquide sous pression, est mis sous la forme de particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, par un  
15 système d'injection spécifique, de préférence périodique, et les particules finement divisées, telles que des gouttelettes, ainsi formées, sont véhiculées par un courant de gaz vecteur et introduites dans l'enceinte de réaction, où sont réalisés le dépôt et la  
20 croissance des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone dopés à l'azote.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit système d'injection spécifique est du type injecteur de moteur thermique automobile, continu ou  
25 périodique.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le système d'injection est muni d'un clapet du type vanne à aiguille.

4. Procédé selon la revendication 1, dans  
30 lequel les nanotubes sont régulièrement disposés, arrangés, dans l'espace et sont généralement alignés

les uns par rapport aux autres et sensiblement perpendiculaires à la paroi de l'enceinte de réaction.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les nanotubes ont une  
5 longueur de quelques micromètres, par exemple de 1 à 10  $\mu\text{m}$  jusqu'à quelques millimètres par exemple, de 1 à 10 mm.

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit hydrocarbure liquide est choisi parmi les  
10 hydrocarbures liquides non aromatiques.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel ledit hydrocarbure liquide est choisi parmi les alcanes de 5 à 20C, tels que le n-pentane, l'isopentane, l'hexane, l'heptane et l'octane ; les  
15 alcènes liquides de 5 à 20C ; les alcynes liquides de 4 à 20C ; et les cycloalcanes de 5 à 15C, tels que le cyclohexane.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ledit hydrocarbure  
20 liquide est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques de 6 à 12 C, éventuellement substitués, tels que le benzène, le toluène et le xylène.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ledit composé liquide  
25 constitué d'atomes de carbone, d'azote et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques tels que l'oxygène, est choisi parmi les amines liquides par exemple la benzylamine, ou les nitriles tels que l'acétonitrile.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ledit liquide se



présente sous la forme d'une solution du(des) composé(s) de métal précurseur d'un métal catalyseur, dans le ou les hydrocarbure(s) liquide(s) ou dans le ou les composé(s) liquide(s) constitué(s) d'atomes de carbone, d'azote et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques tels que l'oxygène.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit composé de métal précurseur d'un métal catalyseur est choisi parmi les composés constitués de carbone, d'hydrogène, éventuellement d'azote, et/ou d'oxygène et d'au moins un métal.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel ledit composé de métal précurseur d'un métal catalyseur est choisi parmi les sels de métaux et les composés organométalliques, tels que les métalloènes.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel lesdits sels de métaux sont choisis parmi les sels de métaux dont le contre-ion du métal est constitué par un hétéroatome tel qu'un halogénure.

14. Procédé selon la revendication 12, dans lequel lesdits sels de métaux sont choisis parmi les nitrates, les acétates, les acétylacétonates et les phtalocyanines de métaux, tels que la phtalocyanine de fer et la phtalocyanine de nickel.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans lequel ledit métal est choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le palladium, et le platine.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 et 15, dans lequel ledit composé

organométallique est choisi parmi le ferrocène, le nickelocène, le cobaltocène et le ruthénocène.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, dans lequel la solution  
5 contient, en outre, un ou plusieurs composé(s) favorisant la croissance des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone dopés à l'azote, tels que le thiophène ou des précurseurs, par exemple des nitrates ou des alcoxydes, de terres rares, telles que  
10 l'yttrium, le lanthane et le cérium.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, dans lequel la concentration du composé de métal précurseur d'un métal catalyseur dans la solution est généralement de 0,2 à 15 % en masse.

15 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, dans lequel la solution est une solution à 2,5 % en masse de ferrocène, de préférence dans le toluène et/ou le cyclohexane.

20 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ledit liquide se présente sous la forme d'une suspension colloïdale de nanoparticules métalliques dans ledit au moins un hydrocarbure liquide ou dans ledit au moins un composé liquide constitué d'atomes de carbone, d'azote et  
25 éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques, tels que l'oxygène.

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel lesdites nanoparticules métalliques sont choisies parmi les nanoparticules de fer, nickel,  
30 cobalt, ruthénium, palladium, platine et de leurs mélanges ou de leurs alliages.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 et 21, dans lequel un ou plusieurs composé(s) de métal précurseur d'un métal catalyseur, tels que décrits dans l'une quelconque des revendications 10 à 16 est(sont), en outre, dissout(s) dans ladite suspension colloïdale.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel lesdites particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes ont une dimension, par exemple un diamètre, de quelques dixièmes de micromètres à quelques dizaines de micromètres, de préférence de 0,1 à 20 micromètres.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans lequel ledit système d'injection spécifique est périodique et fonctionne par impulsions.

25. Procédé selon la revendication 24, dans lequel le nombre d'impulsions est de 0,96 à 1200 par minute.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 et 25, dans lequel le volume de liquide injecté à chaque impulsion est de 2 à 100 microlitres.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, dans lequel les particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, formées par le système d'injection sont, préalablement à leur introduction dans l'enceinte de réaction, évaporées dans un dispositif d'évaporation.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, dans lequel la pyrolyse est

réalisée à une température de 600 à 1 100°C, de préférence de 800 à 1 000°C, de préférence encore de 800 à 900°C.

29. Procédé selon l'une quelconque des  
5 revendications 1 à 28, dans lequel la pyrolyse est réalisée pendant une durée de 5 à 60 min, de préférence de 15 à 30 minutes.

30. Procédé selon l'une quelconque des  
10 revendications 1 à 29, dans lequel la pression dans l'enceinte de réaction est une pression contrôlée, par exemple inférieure à la pression atmosphérique.

31. Procédé selon l'une quelconque des  
15 revendications 1 à 30, dans lequel le liquide contient un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur et le dépôt et la croissance des nanotubes sont réalisés directement sur les parois de l'enceinte de réaction.

32. Procédé selon l'une quelconque des  
20 revendications 1 à 30, dans lequel le dépôt et la croissance des nanotubes sont réalisés sur un substrat placé à l'intérieur de l'enceinte de réaction.

33. Procédé selon la revendication 32, dans lequel le liquide ne contient pas de composé de métal précurseur d'un métal catalyseur et le substrat est pourvu d'un dépôt de catalyseur.

25 34. Procédé selon la revendication 32, dans lequel le liquide contient un ou plusieurs composé(s) de métal précurseur d'un métal catalyseur et le substrat est pourvu ou n'est pas pourvu d'un dépôt de catalyseur.

30 35. Procédé selon la revendication 32, dans lequel le substrat est choisi parmi les substrats en

quartz, les substrats en silicium, et les substrats en oxydes métalliques, tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{ZrO}_2$ .

36. Procédé selon la revendication 32, dans lequel le substrat est un tissu de fibres de carbone ou  
5 de fibres de carbone dopées à l'azote.

37. Procédé selon la revendication 33 ou 34, dans lequel le dépôt de catalyseur comprend un ou plusieurs métaux choisis parmi les métaux de transition, tels que Fe, Ni, et Co, et d'autres métaux  
10 tels que Pd, Ru et Pt.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 33, 34 et 37, dans lequel le dépôt de catalyseur se présente sous la forme d'une couche mince.

39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 33, 34 et 37, dans lequel le catalyseur est déposé de manière discontinue.  
15

40. Procédé selon la revendication 39, dans lequel le dépôt de catalyseur se présente sous la forme  
20 d'un ensemble d'entités discrètes, par exemple de gouttes, plots, taches ou points de catalyseur.

41. Procédé selon la revendication 40, dans lequel le dépôt est ordonné et lesdites entités discrètes sont disposées sous la forme d'un réseau ou motif, par exemple un réseau de lignes ou rangées  
25 interconnectées.

42. Procédé selon la revendication 32, dans lequel le substrat est constitué par une couche de nanotubes ou plusieurs couches de nanotubes  
30 superposées.

43. Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 42, comprenant :

- 5 - une enceinte de réaction dans laquelle sont préparés des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone dopés à l'azote par pyrolyse d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbone ou au moins un composé liquide, précurseur de carbone et d'azote, constitué d'atomes de carbone,  
10 d'azote et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques tels que l'oxygène, et, éventuellement, au moins un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur ;
- 15 - des moyens pour mettre ledit liquide sous pression sous la forme de particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, pour véhiculer lesdites particules finement divisées, telles que des gouttelettes, par un courant de gaz vecteur et les introduire dans l'enceinte de réaction ;
- 20 - dispositif dans lequel lesdits moyens pour mettre ledit liquide sous la forme de particules liquide finement divisées pour véhiculer celles-ci et les introduire dans l'enceinte de réaction comprenant un système d'injection spécifique, de préférence  
25 périodique, muni d'une tête d'injection, et une bague de connexion, dans laquelle est prévue l'arrivée de gaz vecteur, reliant le système d'injection à l'enceinte de réaction, éventuellement par l'intermédiaire d'un dispositif d'évaporation.

30 44. Dispositif selon la revendication 43, dans lequel la paroi latérale de bague de connexion comporte

au moins un tube d'arrivée de gaz vecteur, ledit tube d'arrivée de gaz vecteur débouchant dans une gorge annulaire entourant la tête d'injection du système d'injection des particules liquides, et est placée en  
5 arrière de celle-ci, afin d'entourer sans les perturber les particules liquides finement divisées.

1 / 9

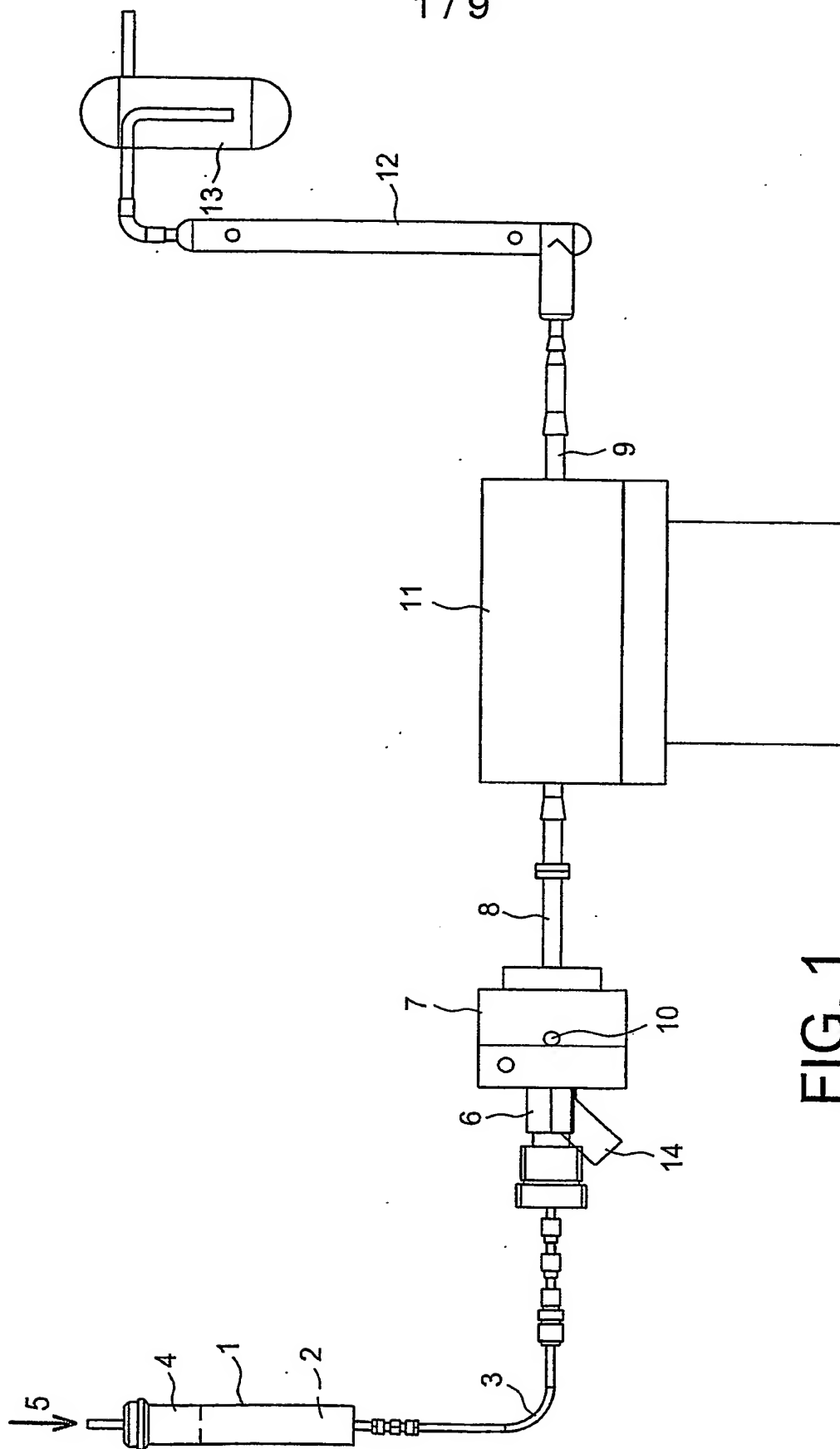


FIG. 1



2 / 9

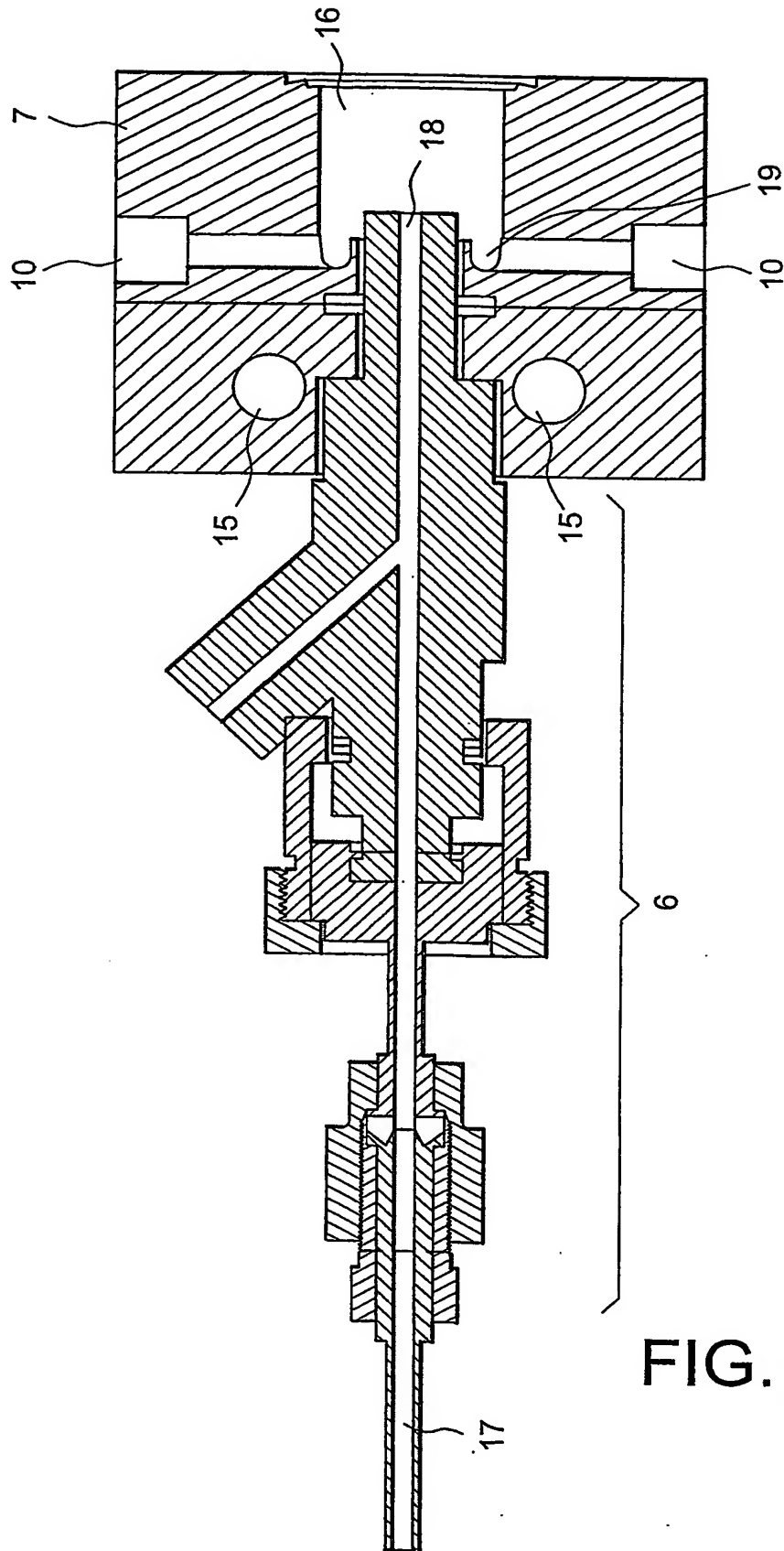


FIG. 2

FIG. 3A



FIG. 3B

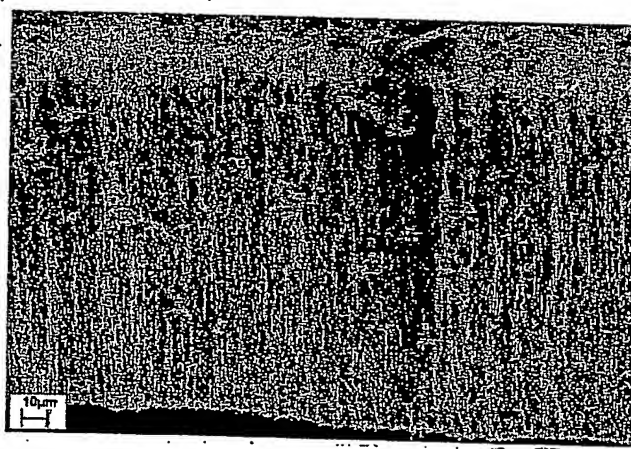


FIG. 4A

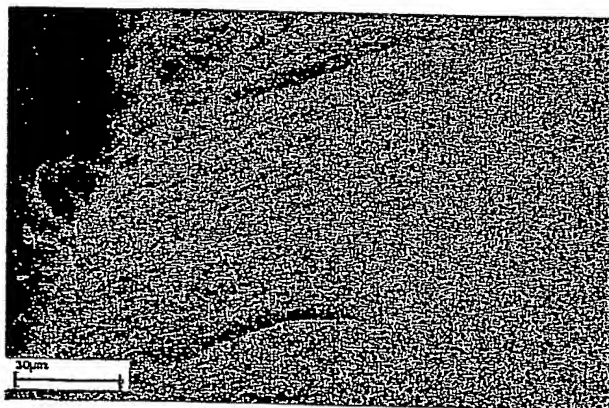


FIG. 4B

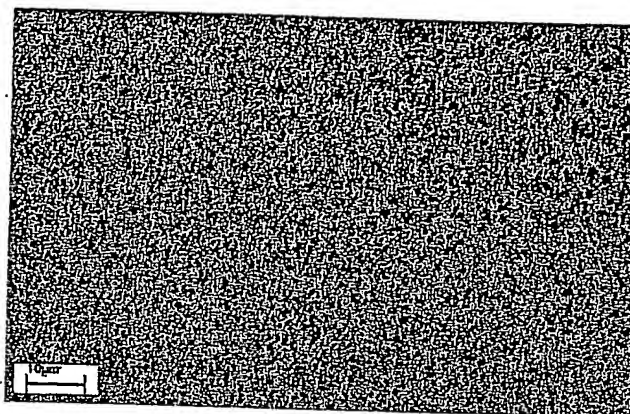


FIG. 4C

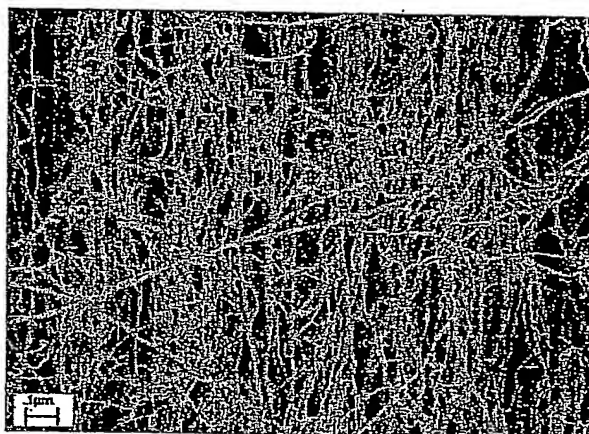


FIG. 4D

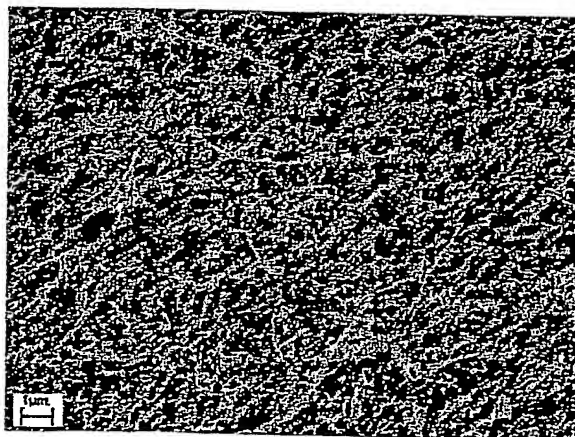


FIG. 6A



FIG. 6B

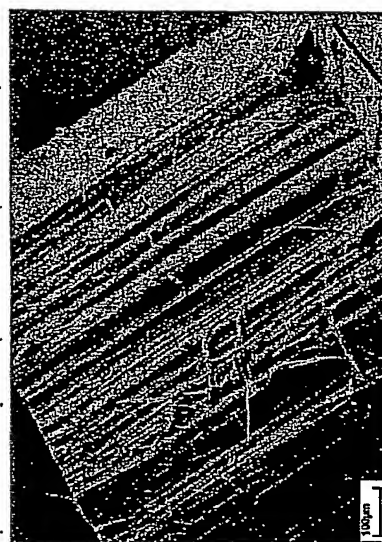


FIG. 5A



FIG. 5B

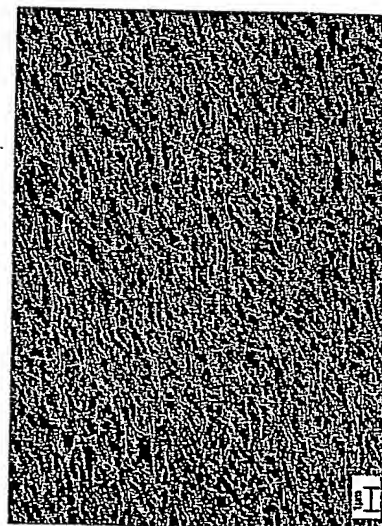


FIG. 7

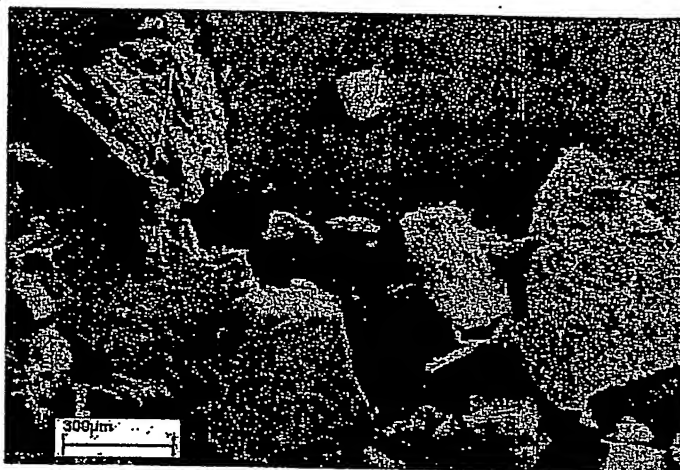


FIG. 8A

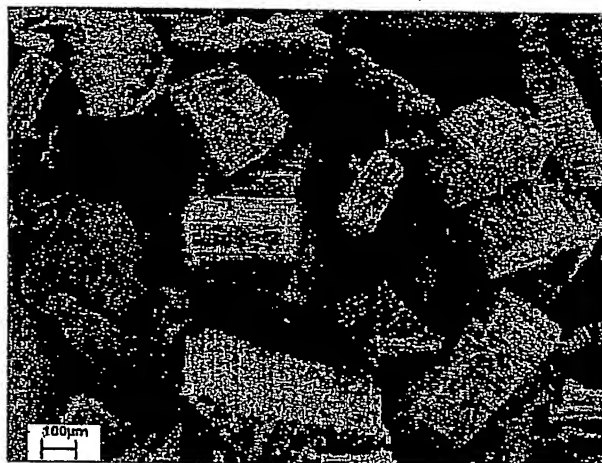
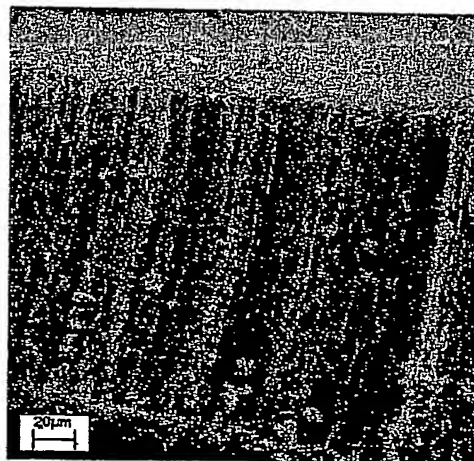


FIG. 8B



7 / 9

FIG. 9B

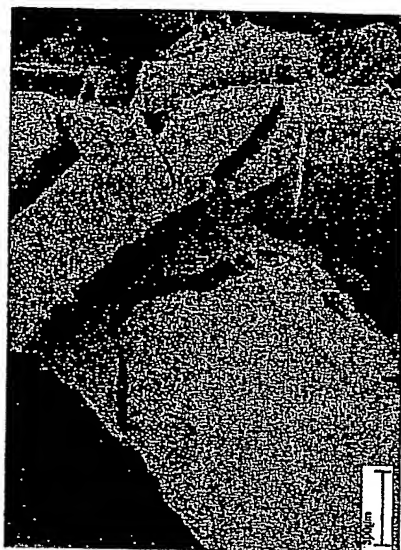


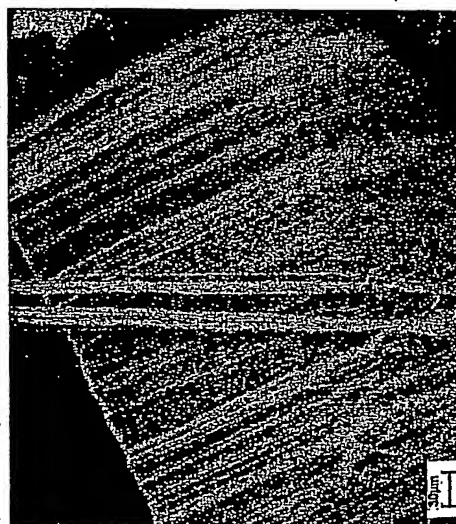
FIG. 9D



FIG. 9A



FIG. 9C



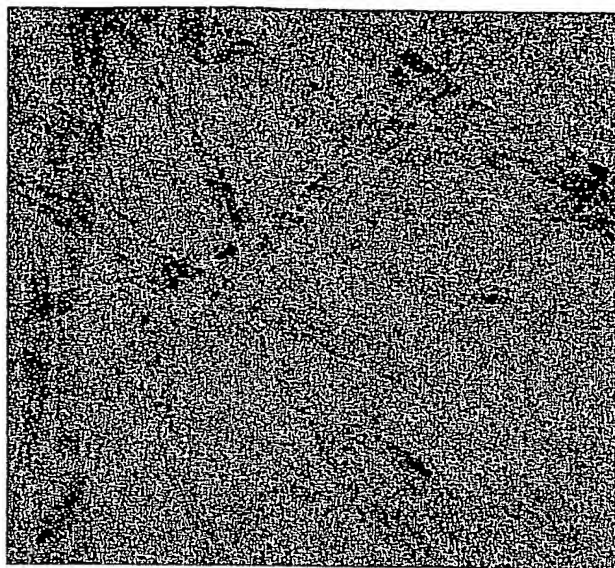


FIG. 9E

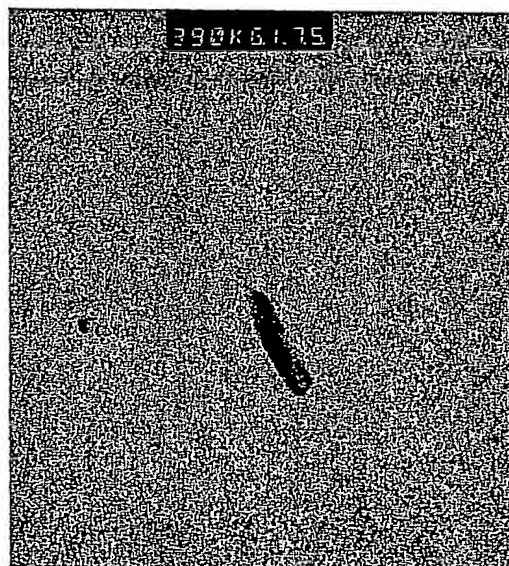


FIG. 9F



FIG. 10

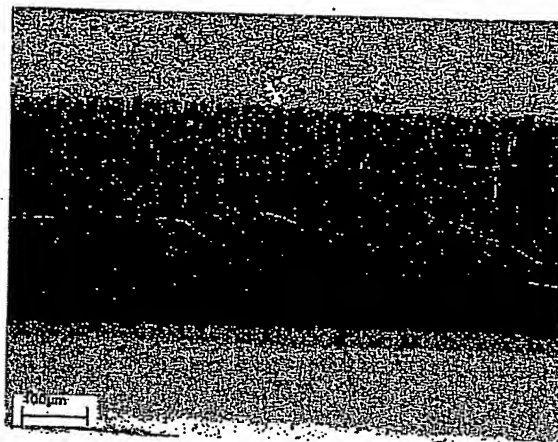


FIG. 11A

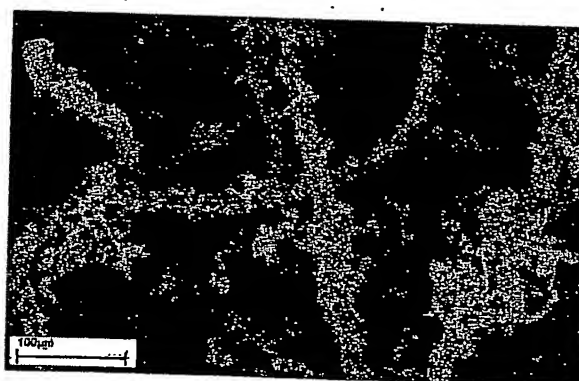


FIG. 11B





(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
31 décembre 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/000727 A3(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C01B 31/02(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/001944

(22) Date de dépôt international : 24 juin 2003 (24.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

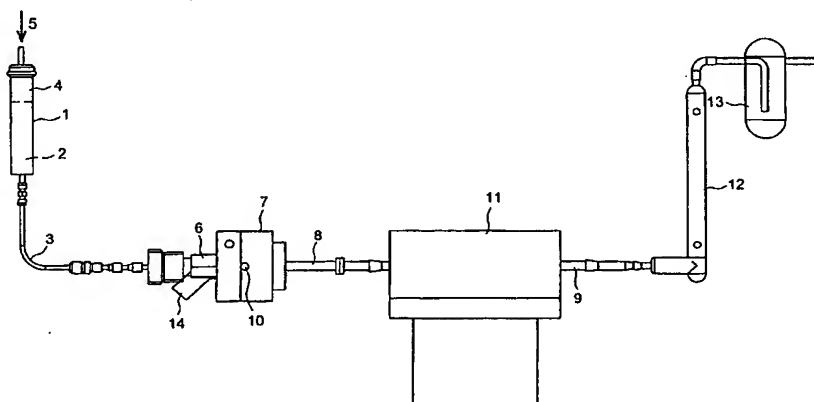
(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/07785 24 juin 2002 (24.06.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];  
31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAYNE,  
Martine [FR/FR]; 28 Chemin de Cernay, F-91470 LESMOLIERES (FR). PORTERAT, Dominique [FR/FR]; 45  
rue de la Ferme, F-91400 ORSAY (FR). SCHUSTER,  
Frédéric [FR/FR]; 1 bis rue Raymond Gréban, F-78100  
SAINT GERMAIN EN LAYE (FR).(74) Mandataire : AUDIER, Philippe; c/o Brevatome, 3, rue  
du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DEPOSITING CARBON NANOTUBES OR NITROGEN-DOPED CARBON NAN-  
OTUBES BY MEANS OF PYROLYSIS(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF DE DEPOT PAR PYROLYSE DE NANOTUBES DE CARBONE OU DE NANOTUBES  
DE CARBONE DOPES A L'AZOTE

(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing carbon nanotubes or nitrogen-doped carbon nanotubes by means of pyrolysis in a liquid reaction chamber containing at least one liquid carbon precursor hydrocarbon or at least one liquid compound comprising carbon atoms, nitrogen atoms and, optionally, hydrogen atoms and/or atoms of other chemical elements such as oxygen, precursor of carbon and nitrogen, and, optionally, at least one metal compound which is a precursor of a catalytic metal. According to the invention, the aforementioned pressurised liquid is transformed into finely divided liquid particles, such as droplets, using a specific, preferably periodic, injection system, and the finely divided particles, such as droplets, thus formed are conveyed by a carrier gas stream and introduced into the reaction chamber where the carbon nanotubes or nitrogen-doped carbon nanotubes are deposited and grown.

[Suite sur la page suivante]



eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

6 mai 2004

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(57) Abrégé : Procédé de préparation de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés à l'azote, par pyrolyse dans une enceinte de réaction d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbone ou au moins un composé liquide constitué d'atomes de carbone, d'azote et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques tels que l'oxygène, précurseur de carbone et d'azote, et, éventuellement, au moins un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur, dans lequel ledit liquide sous pression, est mis sous la forme de particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, par un système d'injection spécifique, de préférence périodique, et les particules finement divisées, telles que des gouttelettes, ainsi formées, sont véhiculées par un courant de gaz vecteur et introduites dans l'enceinte de réaction, où sont réalisés le dépôt et la croissance des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone dopés à l'azote.

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAYNE M ET AL: "Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 338, 20 April 2001 (2001-04-20), pages 101-107, XP002229515 ISSN: 0009-2614 cited in the application the whole document	1,5,8, 10-12, 15,16, 18,19, 23,28, 29,31
Y		6,7,17, 20,21
A		4,30,43
	---	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2004

Date of mailing of the international search report

29/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01944

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ZHU H W ET AL: "Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands" SCIENCE, 3 MAY 2002, AMERICAN ASSOC. ADV. SCI, USA, vol. 296, no. 5569, pages 884-886, XP002273566 ISSN: 0036-8075 the whole document	6,7,17
Y	AGO H ET AL: "Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol. 105, no. 43, 1 November 2001 (2001-11-01), pages 10453-10456, XP002229514 ISSN: 1089-5647 cited in the application the whole document	20,21
A		1,8,28, 43
A	SINGH CHARANJEET ET AL: "Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method" PROCEEDINGS OF THE TSUKUBA SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE IN COM (CNT10);TSUKUBA, JAPAN OCT 3-5 2001, vol. 323, no. 1-4, 3 October 2001 (2001-10-03), pages 339-340, XP002232173 Phys B Condens Matter;Physica B: Condensed Matter October 2002 the whole document	1,8,10, 12,15, 28,29, 31,32,43
A	CHE R ET AL: "FE2O3 PARTICLES ENCAPSULATED INSIDE ALIGNED CNX NANOTUBES" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 82, no. 19, 12 May 2003 (2003-05-12), pages 3319-3321, XP001170832 ISSN: 0003-6951 the whole document	1,9
	-/--	

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KUDASHOV A G ET AL: "Gas-phase synthesis of nitrogen-containing carbon nanotubes and their electronic properties"  5TH INTERNATIONAL WORKSHOP 'FULLERENES AND ATOMIC CLUSTERS', ST. PETERSBURG, RUSSIA, 2-6 JULY 2001,  vol. 44, no. 4, pages 626-629,  XP008028597  Fizika Tverdogo Tela, April 2002, MAIK Nauka, Russia  ISSN: 0367-3294  the whole document</p>	1,9
A	<p>CAO A ET AL: "An effective way to lower catalyst content in well-aligned carbon nanotube films"  CARBON,  vol. 39, no. 1, January 2001 (2001-01),  pages 152-155, XP004319836  ISSN: 0008-6223  the whole document</p>	1,8,10, 12,15, 16,28, 29,32, 34,35,43
A	<p>NARDUCCI D ET AL: "MODELING OF AEROSOL-ASSISTED CHEMICAL VAPOR CO-DEPOSITION OF NIO AND CARBON NANOTUBES"  JOURNAL DE PHYSIQUE IV, EDITIONS DE PHYSIQUE. LES ULIS CEDEX, FR,  vol. 9, no. 8, September 1999 (1999-09),  pages 741-747, XP008012969  ISSN: 1155-4339  the whole document</p>	1,8,15, 32,33, 35,37, 38,43
A	<p>ANDREWS R ET AL: "Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization"  CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 16 APRIL 1999, ELSEVIER, NETHERLANDS,  vol. 303, no. 5-6, pages 467-474,  XP002232174  ISSN: 0009-2614  cited in the application  the whole document</p>	1,8,10, 12,15, 16,18, 19,28, 29,31, 32,43
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 200273  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class E36, AN 2002-679265  XP002232175  &amp; KR 2002 025 101 A (NANOTECH CO LTD),  3 April 2002 (2002-04-03)  abstract</p>	1,43

-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/01944

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 707 671 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 20 January 1995 (1995-01-20) cited in the application -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01944

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
KR 2002025101	A	03-04-2002	NONE		
FR 2707671	A	20-01-1995	FR	2707671 A1	20-01-1995
			DE	69428710 D1	22-11-2001
			DE	69428710 T2	20-06-2002
			EP	0730671 A1	11-09-1996
			WO	9502711 A1	26-01-1995
			US	5945162 A	31-08-1999

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEM</b> <b>CIB 7 C01B31/02</b>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) <b>CIB 7 C01B</b>		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) <b>WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<b>MAYNE M ET AL: "Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols"</b> <b>CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL,</b> <b>vol. 338, 20 avril 2001 (2001-04-20),</b> <b>pages 101-107, XP002229515</b> <b>ISSN: 0009-2614</b> <b>cité dans la demande</b> <b>le document en entier</b>	<b>1,5,8,</b> <b>10-12,</b> <b>15,16,</b> <b>18,19,</b> <b>23,28,</b> <b>29,31</b>
Y		<b>6,7,17,</b> <b>20,21</b>
A		<b>4,30,43</b>
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
16 mars 2004		29/03/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé
		Rigondaud, B



C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	ZHU H W ET AL: "Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands" SCIENCE, 3 MAY 2002, AMERICAN ASSOC. ADV. SCI, USA, vol. 296, no. 5569, pages 884-886, XP002273566 ISSN: 0036-8075 le document en entier	6,7,17
Y	AGO H ET AL: "Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol. 105, no. 43, 1 novembre 2001 (2001-11-01), pages 10453-10456, XP002229514 ISSN: 1089-5647 cité dans la demande le document en entier	20,21
A		1,8,28,43
A	SINGH CHARANJEET ET AL: "Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method" PROCEEDINGS OF THE TSUKUBA SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE IN COM (CNT10); TSUKUBA, JAPAN OCT 3-5 2001, vol. 323, no. 1-4, 3 octobre 2001 (2001-10-03), pages 339-340, XP002232173 Phys B Condens Matter; Physica B: Condensed Matter October 2002 le document en entier	1,8,10,12,15,28,29,31,32,43
A	CHE R ET AL: "FE2O3 PARTICLES ENCAPSULATED INSIDE ALIGNED CNX NANOTUBES" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 82, no. 19, 12 mai 2003 (2003-05-12), pages 3319-3321, XP001170832 ISSN: 0003-6951 le document en entier	1,9
	----- -/--	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>KUDASHOV A G ET AL: "Gas-phase synthesis of nitrogen-containing carbon nanotubes and their electronic properties"            5TH INTERNATIONAL WORKSHOP 'FULLERENES AND ATOMIC CLUSTERS', ST. PETERSBURG, RUSSIA, 2-6 JULY 2001,            vol. 44, no. 4, pages 626-629,            XP008028597            Fizika Tverdogo Tela, April 2002, MAIK Nauka, Russia            ISSN: 0367-3294            le document en entier</p>	1,9
A	<p>CAO A ET AL: "An effective way to lower catalyst content in well-aligned carbon nanotube films"            CARBON,            vol. 39, no. 1, janvier 2001 (2001-01), pages 152-155, XP004319836            ISSN: 0008-6223            le document en entier</p>	1,8,10, 12,15, 16,28, 29,32, 34,35,43
A	<p>NARDUCCI D ET AL: "MODELING OF AEROSOL-ASSISTED CHEMICAL VAPOR CO-DEPOSITION OF NIO AND CARBON NANOTUBES"            JOURNAL DE PHYSIQUE IV, EDITIONS DE PHYSIQUE. LES ULIS CEDEX, FR,            vol. 9, no. 8, septembre 1999 (1999-09), pages 741-747, XP008012969            ISSN: 1155-4339            le document en entier</p>	1,8,15, 32,33, 35,37, 38,43
A	<p>ANDREWS R ET AL: "Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization"            CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 16 APRIL 1999, ELSEVIER, NETHERLANDS,            vol. 303, no. 5-6, pages 467-474,            XP002232174            ISSN: 0009-2614            cité dans la demande            le document en entier</p>	1,8,10, 12,15, 16,18, 19,28, 29,31, 32,43
A	<p>DATABASE WPI            Section Ch, Week 200273            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class E36, AN 2002-679265            XP002232175            &amp; KR 2002 025 101 A (NANOTECH CO LTD),            3 avril 2002 (2002-04-03)            abrégé</p>	1,43

-/--

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>FR 2 707 671 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE)  20 janvier 1995 (1995-01-20)  cité dans la demande</p> <p>-----</p>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De internationale No

PCT/JP 03/01944

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
KR 2002025101 A	03-04-2002	AUCUN	
FR 2707671 A	20-01-1995	FR 2707671 A1	20-01-1995
		DE 69428710 D1	22-11-2001
		DE 69428710 T2	20-06-2002
		EP 0730671 A1	11-09-1996
		WO 9502711 A1	26-01-1995
		US 5945162 A	31-08-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
  - ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - ☐ FADED TEXT OR DRAWING
  - ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
  - ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
  - ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
  - ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
  - ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- 
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
  - ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**